

Formazione e preservazione di molecole organiche nelle condizioni estreme del sistema solare.

Guido Barone

guido.barone@unina.it

(adunanza del 3 maggio 2013)-

Abstract

Are well known from many time the experiments of Miller, Urey and Orò concerning the possible formation of prebiotic molecules in the primordial atmosphere of the Earth. In recent years the development of space missions and research, focused the attention on analogous events occurring still today in the extreme regions of solar system, for instance in the atmospheres and under the surface of Saturn moons. In 1985 Lunine e Stevenson suggested that the clathrate hydrates of methane could stabilize the multiphasic ocean existing under the iced surface of Titan. On the other hands it was suggested that the geyser emissions at the South Pole of Enceladus, probably originates by binary hydrates of methane-carbon dioxide. These emissions supply continuously the fine atmosphere of the moon. In this presentation we would like to discuss the possibility that these solid structures can include, store and protect methane and other organic molecules in the extreme solar system regions.

La formazione delle molecole

Nelle condizioni iniziali del sistema solare in formazione, non appena le condizioni di temperatura lo avessero consentito, tutto l'ossigeno e lo zolfo sarebbero stati sequestrati dall'idrogeno formando H_2O e H_2S rispettivamente o avrebbero formato composti solidi con i metalli: i rapporti di distribuzione di O e S tra le varie specie sarebbero state regolate dalle leggi della termodinamica e degli equilibri chimici complessi. La composizione iniziale dell'atmosfera della Terra era anossica, analoga a quella dell'atmosfera dei pianeti esterni. La presenza di un eccesso di H nella composizione atomica media del sistema solare spiegherebbe la presenza in queste ultime di CH_4 , H_2O , NH_3 , ma anche di HCN e altri composti idrogenati. In assenza dello scudo di ozono, la fotoscissione dell'acqua gassosa, con liberazione di ossigeno atomico, causata dalla intensa radiazione solare U.V., consentì nell'atmosfera terrestre la formazione di elevate concentrazioni di CO_2 e di N_2 a partire rispettivamente da CH_4 e da NH_3 e HCN. Lo stesso sarebbe accaduto nell'atmosfera di Venere, solo che le condizioni locali di temperatura, non avrebbero consentito in quel caso la formazione dell'acqua liquida e la fase gassosa sarebbe stata rapidamente fotodistrutta.

Composizione atomica media del sistema solare riferita a 100 atomi di silicio.

2'790'000	H (D, T)	6.1	Ca
272'000	He	5.7	Na
2'380	O	4.9	Ni
1010	C	1.3	Cr
344	Ne	1.04	P
313	N	0.90	Mn
107	Mg	0.50	Cl
90	Fe	0.40	K
51.5	S	0.20	Ti
10	Ar	0.20	Co
8.5	Al	0.10	Zn

Una ipotesi che si sta affermando, sulla base della composizione isotopica dell'idrogeno nell'acqua di differenti regioni del sistema solare, è l'apporto dell'acqua di origine extraterrestre alla formazione dei nostri mari ed oceani. All'inizio della formazione del Sistema Solare, la gran parte dell'acqua si sarebbe condensata come ghiaccio a 5-6 U.A., nella fascia di Kuiper, luogo di origine delle comete: da tale regione, proverrebbe una parte dell'acqua terrestre trasportata e rilasciate dalle stesse comete nelle loro orbite di avvicinamento al Sole. Ricerche recenti d'altra parte dimostrerebbero che, accanto all'acqua endogena, cioè a quella contenuta nelle rocce del protopianeta in via di accrezione, il contributo delle comete sia stato solo del 20%; l'80% dell'acqua di origine extraterrestre sarebbe invece stato trasportato dalle meteoriti e condriti carbonacee provenienti dalla fascia di asteroidi compresi tra Marte e Giove; ciò sarebbe provato dal rapporto H/D nell'acqua (che diminuisce nei corpi più lontani dal Sole) paragonabile a quello degli Oceani attuali. Circa 4 miliardi di anni fa (sistema solare ancora instabile) infatti vi fu il <Late heavy bombardment> di meteoriti sulla Terra da poco raffreddatasi: allora si sarebbe definitivamente configurata la cosiddetta Arancia Blu.

Ipotesi recenti sulla formazione di molecole prebiotiche in condizioni extraterrestri.

Sono noti da molto tempo gli esperimenti di Urey e Miller [1,2] e quelli successivi di Orò [3], che avrebbero dovuto dar conto della formazione spontanea delle principali molecole prebiotiche nell'atmosfera e nell'oceano terrestri primordiali.

Negli anni recenti lo sviluppo delle ricerche spaziali ha portato a prendere in considerazione ipotesi parallele sulla formazione di molecole organiche semplici e complesse interessanti le specie prebiotiche e quindi l'evoluzione della vita. In effetti nella meteorite Murchinson, rinvenuta in Australia e proveniente quasi sicuramente da Marte [4], così come in altre meteoriti, sono stati trovate tracce di numerosi amminoacidi (in prevalenza d-) e adenina. Ulteriore ipotesi parallela: possibile arrivo di chinoni (precursori delle porfirine) e amminoacidi da regioni del sistema solare più lontane. In attesa di nuovi dati raccolti dal lander Curiosity sulla superficie di Marte e pubblicati, si desidera qui approfondire le seconde ipotesi, in base ai risultati della missione Cassini [5] nelle orbite dei satelliti di Saturno.

In realtà le condizioni ambientali sostanzialmente anossiche, presenti negli spazi interplanetari o sulle superfici di comete o di polveri (IDP, Interplanetary Dust Particles) sarebbero molto favorevoli, anche oggi, alla sintesi di molecole organiche, o per lo meno sarebbero paragonabili a quelle esistenti nell'atmosfera terrestre primordiale. Tuttavia i composti più complessi (chinoni, aminoacidi, basi pirimidiniche e puriniche, piccoli carboidrati, etc.) trovati nelle polveri di meteoriti e comete giunte sulla superficie terrestre, suggeriscono la presenza di altre sostanze provenienti da regioni lontane del sistema solare [6].

Grande interesse hanno suscitato i risultati ottenuti dalla missione del veicolo spaziale Cassini e dalla sonda Huygens rilasciata nell'atmosfera di Titano. I dati trasmessi dalla sonda all'orbiter venivano decrittati e inviati alle centrali d'ascolto a Terra. Una gran varietà di molecole sono state così individuate nei vari strati dell'atmosfera [7,8]: H_2 , CH_4 , etano, propano ($CH_3-CH_2-CH_3$), etilene (etene: $CH_2=CH_2$), allene ($CH_2=C=CH_2$), acetilene (etino: $CH\equiv CH$), metilacetilene ($CH_3-C\equiv CH$), diacetilene ($CH\equiv C-C\equiv CH$), benzene, HCN, HNC, cianogeno ($NC-CN$), cianoacetilene ($HC\equiv C=CN$), dicianodiacetilene ($NC-C\equiv C-C\equiv C-CN$), CO, CO_2 , H_2CO . Vi sono indizi anche della presenza di altre specie oligomeriche contenenti carbonio, idrogeno ed eventualmente azoto, che vanno sotto il nome complessivo di "toline": la molteplicità di questi prodotti insaturi deriverebbe dalle reazioni di etilene o acetilene o butadiene con i radicali etinile ($HC\equiv C\cdot$) o ciano ($\cdot C\equiv N$). Ciò spiegherebbe anche la presenza di molecole come benzene e piridina e loro derivati.

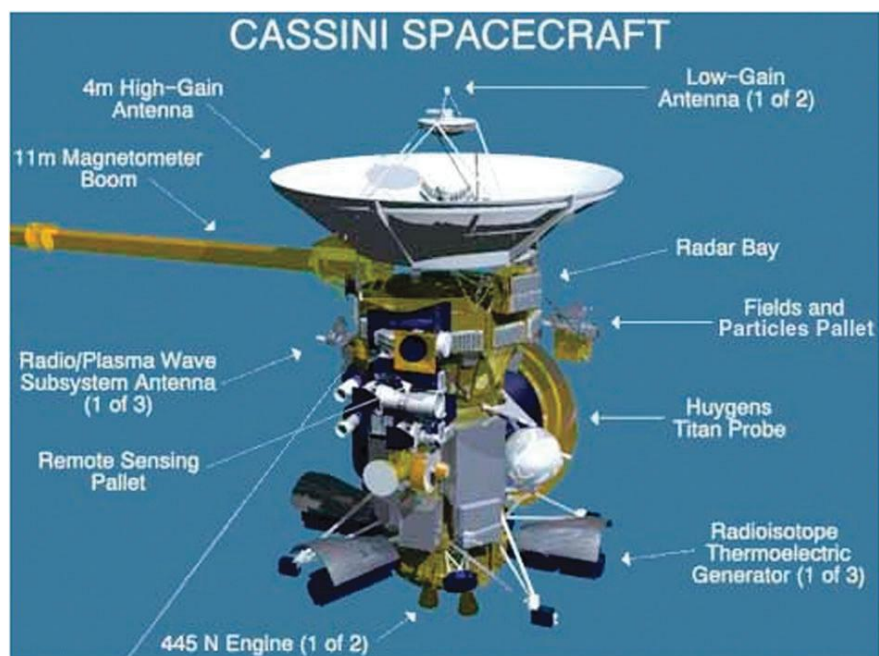
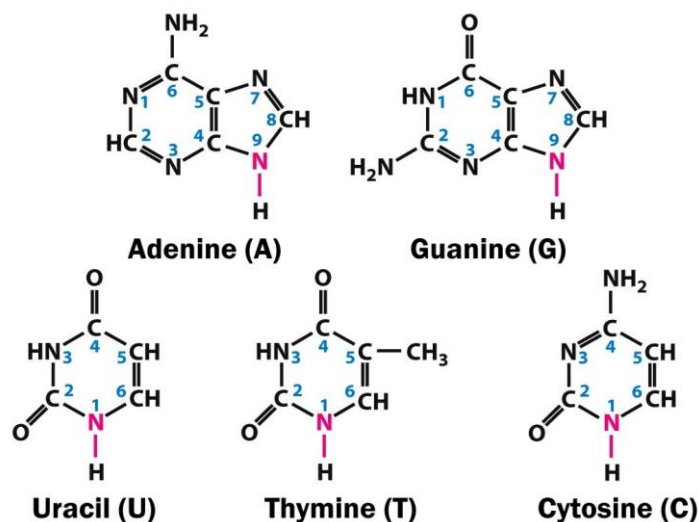
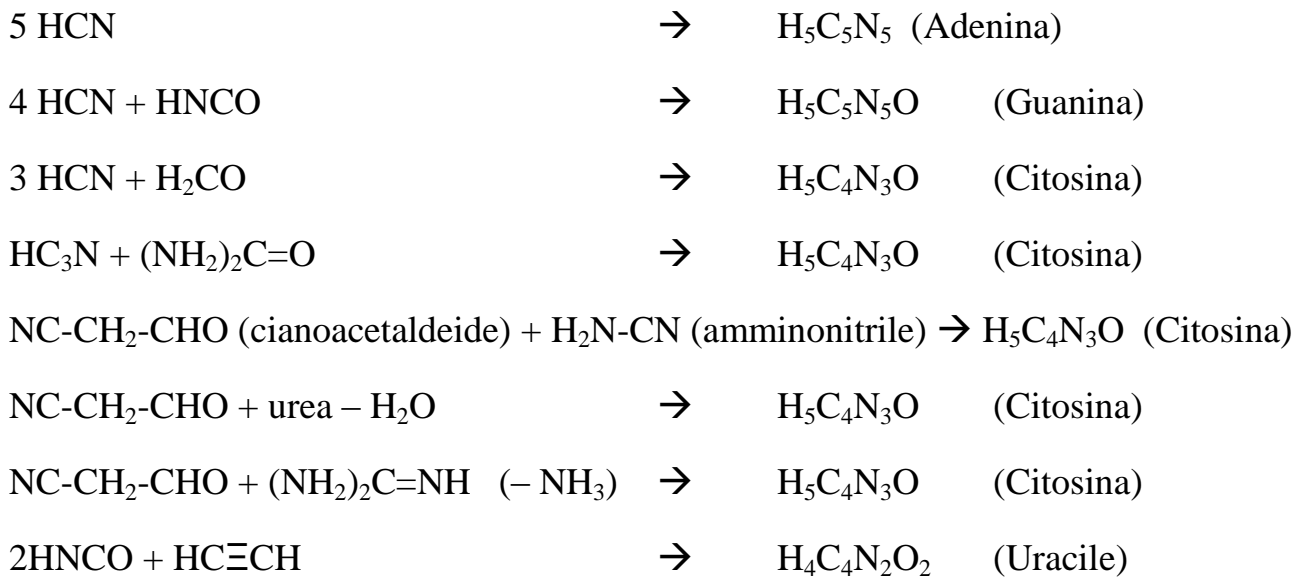


Figura 1 Il veicolo spaziale della missione Cassini: al centro seminascosto si intravede il posizionamento della sonda Huygens che verrà rilasciato nella atmosfera di Titano.



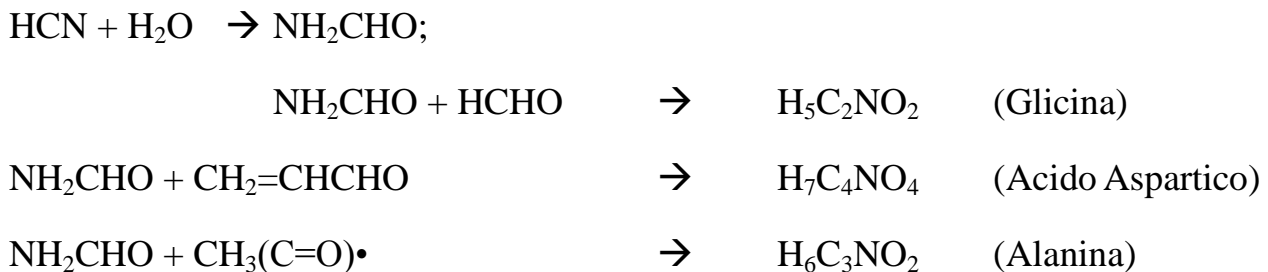
Diversi possibili meccanismi di formazione di prodotti più complessi, come le basi puriniche e pirimidiniche del DNA e del RNA, sono stati proposti anche di recente [9,10]. Recenti calcoli quantistici sono suggeriti per giustificare questi meccanismi [11,12]. Qui vengono riportate solo la stechiometria delle reazioni complessive di formazione di queste basi.

Possibili reazioni di formazione di basi e amminoacidi (stechiometria)



La Timina ($\text{H}_6\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2$) invece si può ottenere per reazione di metilazione dall'Uracile

Analogamente sono state suggerite le reazioni di formazione di alcuni semplici amminoacidi:



Bistabilità.

Nelle condizioni estreme delle lontane regioni solari, la formazione di molecole complesse prebiotiche a partire da specie più semplici è soggetta a dinamiche oscillanti. Il sistema locale è infatti forzato a muoversi, in condizioni termodinamiche metastabili o bistabili, secondo due vie:

- a) Rottura dei fragili edifici molecolari, promosse dai processi di fotodissociazione o ionizzazione indotti dall'impatto con la radiazione solare o con il Plasma delle Emissioni Coronali di Massa (CME) o con raggi cosmici.

b) Processi di crescita di complessità molecolare dovuta a reazioni intra o intermolecolari che coinvolgono anche ioni e radicali. Questi processi sono antientropici, più che compensate in termini di energia libera di Gibbs dagli apporti energetici sotto forma di radiazioni elettromagnetica.

In particolare la distruzione delle specie formatesi può essere impedita, data la bassa temperatura, da processi di adsorbimento stabile su superfici carbonacee, o da inclusione nei micropori o nei canali delle IDP, di meteoriti condritiche o zeolitiche [7] o infine da inclusioni nelle cavità di clatrati idrati mediante processi di cocristallizzazione dell'acqua e della specie ospite. La crescita dei cristalli idrati è a sua volta un fattore di stabilizzazione, in quanto la dimensione estesa del cristallo può offrire maggior resistenza superficiale alla fotoablazione di radicali H o OH o all'azione disgregante dei difetti superficiali.

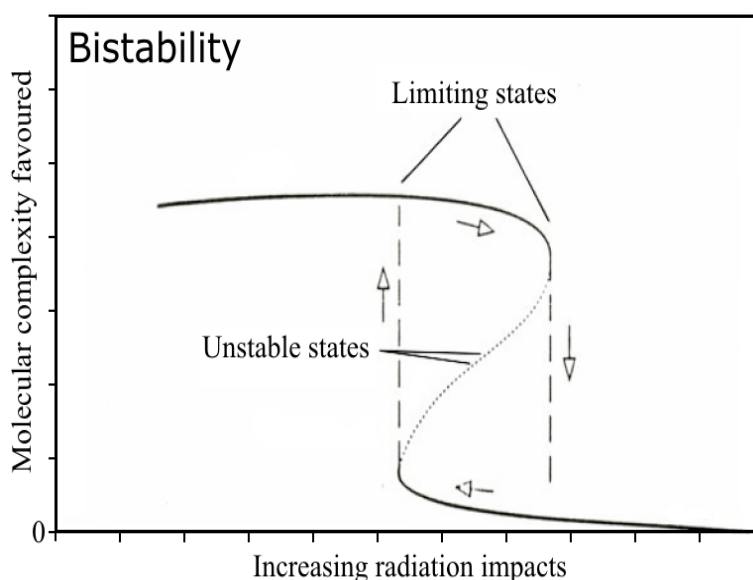


Figura 2. Bistabilità della complessità molecolare sotto l'azione di radiazioni Elettromagnetiche di intensità variabile [13].

Il ruolo dei clatrati idrati.

I clatrati idrati dei gas sono ben noti fin dal 1810, dagli studi di Davy. Dalla metà degli anni '30 gli idrati dei gas naturali, prevalentemente metano, furono scoperti al di sotto del permafrost delle regioni circum-artiche (Siberia, Canada, Alaska). Oggi enormi riserve di idrati di gas naturali sono state accertate sotto le piattaforme continentali e sotto i rift sottomarini al largo delle coste oceaniche [14,15]. Qui si vuole discutere della possibilità che queste strutture solide possano includere, immagazzinare e proteggere varie specie di molecole organiche nelle condizioni delle estreme regioni del sistema solare. Nel 1985 Lunine e Stevenson [16] ipotizzarono il possibile ruolo degli idrati di metano e di altri gas (Figure 3a, 3b e 4) durante il processo di accrezione di Titano, il satellite maggiore di Saturno. Questi autori suggerirono che i clatrati idrati avrebbero stabilizzato l'Oceano multifasico esistente al di sotto della superficie ghiacciata. L'esistenza di questo Oceano (Figura 5) è stata confermata di recente dalla missione Cassini [5]. Sono note molte strutture cristalline di molecole organiche per lo più flessibili o tondeggianti, sia apolari che polari e persino ioniche [14]. E' quindi ipotizzabile la formazione, in opportune condizioni chimico-fisiche, di clatrati idrati di amminoacidi, ammidi, piccoli peptidi. Resta da dimostrare la possibilità di formare idrati per molecole ospiti di forma piatta, o a sedia per le quali sembrano preferibili meccanismi di adsorbimento su superfici quasi piane, sia carbonacee che inorganiche.

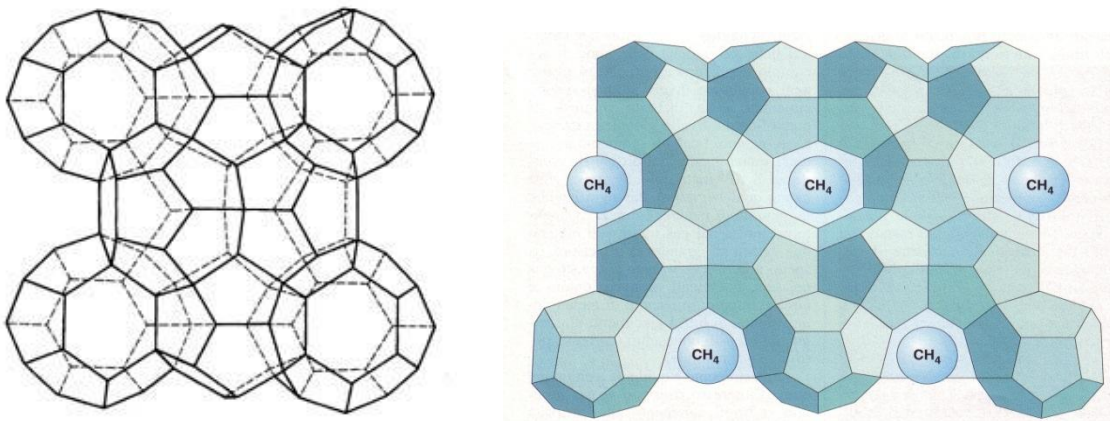


Figura 3a. Caratteristico arrangiamento in una struttura tipo SI degli atomi di ossigeno di un reticolo di acqua: una serie di gabbie ripetentesi di formula: $2x (5^{12}) + 6x (5^{12}6^2)$; alla saturazione totale la stechiometria risulta essere $8CH_4 \times 46H_2O$ oppure $CH_4 \cdot 5.75H_2O$.

Figura 3b. Schema di un clatrato idrato di metano (sistema isometrico / cubico).

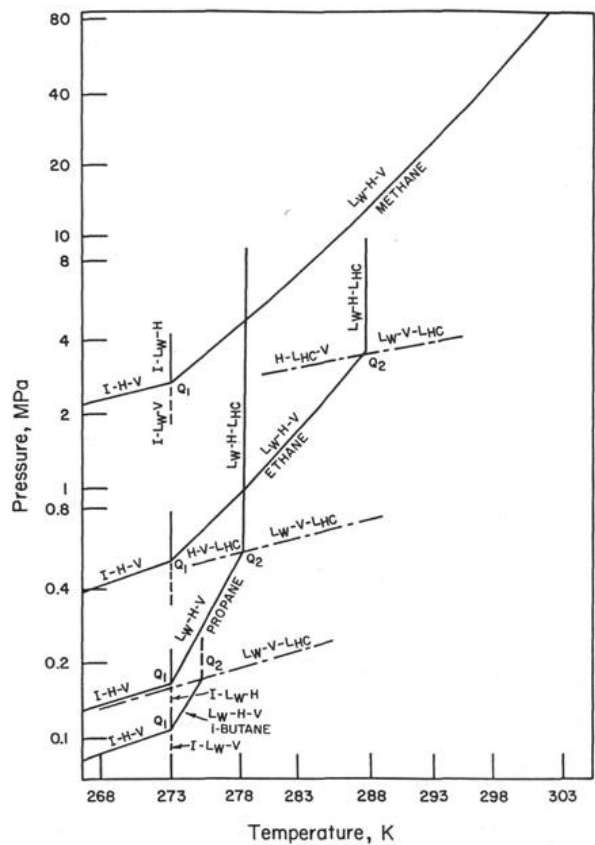


Figura 4. Diagramma di fase di alcuni idrocarburi naturali formanti idrati [14,17].

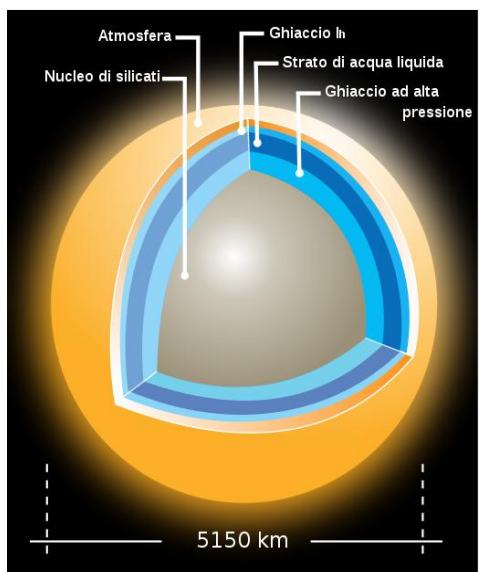


Figura 5 Struttura interna di Titano: nello strato di esistenza del ghiaccio ad alta pressione le condizioni chimico-fisiche sarebbero favorevoli alla formazioni di idrati di metano ed altri semplici gas.

Il geysier “freddo” di Encelado.

Encelado, che è la sesta luna di Saturno come massa e la 14^a per distanza, presenta al Polo Sud, in corrispondenza della caratteristica formazione di un diapiro, l'unico geysier noto tra i pianeti e i satelliti del sistema solare. Kiefer e collaboratori (2006) [18] hanno discusso del possibile ruolo dei clatrati idrati misti o binari $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ quali fonti delle emissioni del geysier osservato dalla missione Cassini [5]. Tali emissioni di acqua e gas sono in realtà responsabili della formazione della sottile atmosfera del satellite.

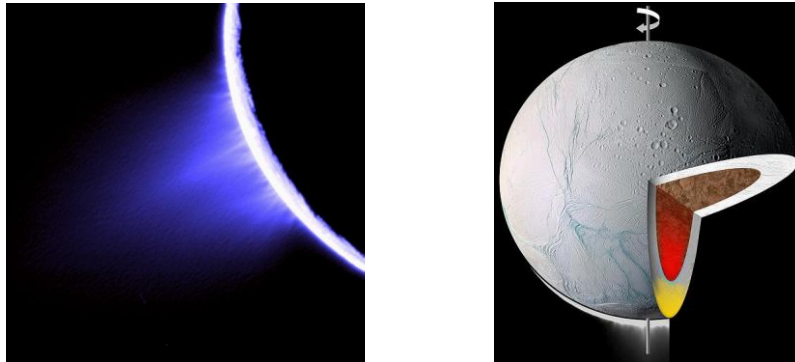


Figura 6. Il geysier “freddo del Polo Sud di Encelado.

L'atmosfera di Encelado si disperde in continuazione nel sistema di Saturno. Hartogh et al. (2011) [19] hanno dimostrato che il flusso di acqua è in grado di raggiungere l'atmosfera superiore del pianeta, spiegandone così la presenza. I cristalli degli idrati misti o binari $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, contenuti nella caratteristica formazione al di sotto della superficie ghiacciata, vengono periodicamente distrutti dalle onde di calore provenienti dall'interno del satellite e stimolate dalle perturbazioni gravitazionali esercitate dalle risonanze delle lune Thetys e Dione, orbitanti in vicinanza.

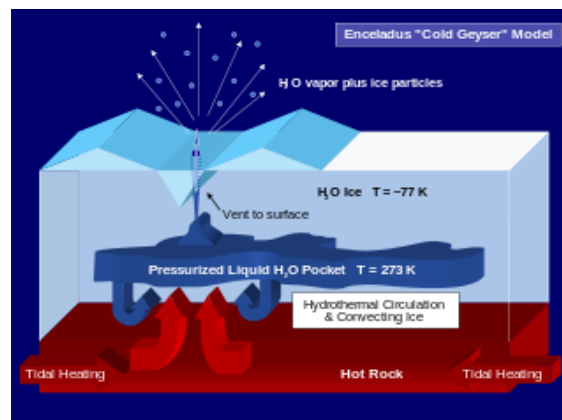


Figura 7. Meccanismo di emissione del geysier “freddo” del Polo Sud di Encelado.

Bibliografia

- [1] S.L Miller, *Science*, 117, 528-529, **1953**.
- [2] S.L Miller, H.C. Urey, *Science*, 130, 245-251, **1959**.
- [3] J. Oró, *Nature*, 191, 1193-1194. **1961**.
- [4] K. Kvenvolden, J. Lawless, K. Pening, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnampereuma, I.R. Kaplan, C. Moore, *Nature*, 228, 923-926. **1970**.
- [5] C.C. Porco et al. *Science*, 311, 1193-1401, **2006**.
- [6] J. Llorca, *Int. Microbiology*, , 8, 5-12, **2005**.
- [7] R.I. Kaiser, A.M. Mebel *Chem. Soc .Rev*, 41, 5490–5501, **2012**.
- [8] F. Raulin, C. Brassé, O. Poch, P. Coll, *Chem. Soc .Rev*, 41, 5380–5393, **2012**.
- [9] R. Saladino, G. Botta S. Pino, G. Costanza, E. Di Mauro, *Chem. Soc .Rev*, 41, 5526–5565, **2012**.
- [10] A.S.Burton, J.C.Stern, J.E.Elsila, D.P.Glavin, J.P.Dworkin, *Chem. Soc .Rev*,41, 5459–5472, **2012**
- [11] N. Balucani, *Chem. Soc .Rev*, 41, 5473–5483, **2012**.
- [12] F. Sebastianelli, F Carelli, F. A. Gianturco, *J.Chem. Phys.* doi 10.1016/2011.08.004, **2011**.
- [13] G.Barone, E. Chianese, *Workshop “from Astrophysics to Astrochemistry towards Astrobiology*, Perugia, 19-21.9. **2012**.
- [14] G. Barone, E. Chianese, *Chem.Sus.Chem.*, 2, 992-1008, **2009**.
- [15] G. Barone, E. Chianese, A. Riccio in “*Planet Earth 2011- Global Warming Challenges and Opportunities for Policy and Practice*”, E. G. Carayannis ed., Chap.26, 573-604, **2011**.
- [16] J.I. Lunine, D.J. Stevenson, *Astrophys J.*, 58, 493-531, **1985**.
- [17] E.D. Sloan Jr., *Clathrate hydrates of natural gases. 2nd ed* M. Dekker **1998**. E.D. Sloan, C.A. Koh. *Clathrate Hydrates of Natural Gases (3rd ed)*, Taylor & Francis, CRC Press, Boca Raton, FL **2008**. K.C. Hester, P.G. Brewer, *Ann Rev Mar Sci*, 1, 303-327, **2009**.
- [18] S. W. Kieffer,, X. Lu, C. M. Bethke, J. R. Spencer, S. Marshack and A. Navrotsky. *Science*, December 15, 314, 5806, 1764-1766, **2006**.
- [19] P. Hartogh, E. Lellouch et al. *Astronomy and Astrophysics*, 532,L2,doi 10.1051/0004-6361/2011.17377.