



**TURUN  
YLIOPISTO**

# **Abiogeneesi alkaalisissa hydrotermisissä venttiileissä**

Voiko luontaiset protonigradientit sallia elämän synnyn abioottisissa  
lokeroissa?

Biokemian tutkinto-ohjelma

Kandidaatin tutkielma

Leena Hölttä

22.4.2026

Turku

Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Kandidaatintutkielma

**Tutkinto-ohjelma, oppiaine:** Biokemian tutkinto-ohjelma

**Tekijä:** Leena Hölttä

**Otsikko:** Abiogeneesi alkaalisissa hydrotermisissä venttiileissä. Voiko luontaiset protonigradientit sallia elämän synnyn abiottisissa lokeroissa?

**Ohjaaja:** Anu Salminen

**Sivumäärä:** 18 sivua

**Päivämäärä:** 22.4.2026

Abiogeneesi, eli elämän muodostuminen abiottisista lähtöaineista on yhä hämärän peitossa. Elämän syntypaikoista on useita teorioita, joista alkaaliset hydrotermiset venttiilit ovat lähivuosina herättäneet paljon keskustelua. Alkaaliset venttiilit, kuten 2003 löydetty the Lost City, ovat kohtalaisen lämpötilan rautarikkaita rakennelmia, joiden mikrohuokokset ovat voineet toimia abiottisena membraanina protosoluille. Serpentinisaatioreaktion tuottama vety ( $H_2$ ) on alkaalisissa venttiileissä voinut toimia hiilidioksidin pelkistäjänä elektronien bifurkaation avulla ja täten aikaiset elämänmuodot ovat voineet hyödyntää Wood-Ljungdahl -hiilensidontareittiä energian ja hiilen lähteenään. Vaikka monien biomolekyylien alkuperä, synteesi ja kyky selviytyä alkaalisissa hydrotermisissä olosuhteissa on yhä hämärän peitossa, venttiilit ovat suotuisia ympäristöjä nukleotidien kerääntymiselle ja niiden olosuhteet peilaavat läheisesti Wood-Ljungdahl -reittiä, tehden niistä potentiaalisen sijainnin ensimmäisten elämänmuotojen muodostumiselle.

**Avainsanat:** Abiogeneesi, alkaalinen hydroterminen venttiili, elämän synty, molekyylien alkuperä, luonnolliset ionigradientit, serpentinisaatio, Wood-Ljungdahl -hiilensidontareitti, elektronien bifurkaatio

# Sisällysluettelo

1. Johdanto .....	1
2. Prebioottinen maa .....	2
3. Elämän vaatimukset .....	3
3.1. Biomolekyylien alkuperä.....	4
3.2. Katalyyttinen kyky, replikaatio ja energian lähteet .....	8
4. Alkaaliset hydrotermiset venttiilit .....	9
4.1. The Lost City .....	11
4.2. Kemialliset reaktiot venttiileissä.....	12
4.2.1. Serpentinisaatio .....	12
4.2.2. Wood-Ljungdahl hiilensidontareaktio .....	13
4.2.3. Electron Bifurcation.....	14
5. Ensimmäiset elämänmuodot.....	16
6. Johtopäätökset.....	18
Lähteet.....	19

# 1. Johdanto

Elämän synty on ollut pitkään kiistelty aihe tieteellisissä piireissä ja sen syntypaikoiksi on teorisoitu useita erilaisia ekosysteemeitä mustista savuttajista aina avaruuteen asti. Syntypaikan kohdentaminen ja itse elämänkin määrittäminen on vaikeaa. Jotkut kuvaavat elämää luonnolliseksi seuraukseksi maan kuoren ja hydrosfäärin pyrkimyksestä tasapainoon tai seurauksena vapaan energian menetyksestä (Russel ja muut, 1994), osa kuvailee sitä prosessina, ei systeeminä, mutta vaikeasti määriteltävänä kokonaisuutena (Saladino ja muut, 2012) ja jotkut kuvaavat sitä monimutkaisena, termodynaamisesti epävakaina mutta dynaamisena ja homokiraalisena kokonaisuutena (Pross, 2016). Nykyään tiedetään että elävät solut ovat järjestäytyneitä ja epätasapainoisia järjestelmiä, jotka ylläpitävät itseään monimutkaisten metabolisten prosessien avulla (Floroni ja muut, 2025), mutta yksimielistä määritelmää elämälle (Saladino ja muut, 2012) tai sen syntypaikkaa ei ole lyöty lukkoon.

Elämän kuitenkin arvellaan saaneen alkunsa yli 3,8 miljardia vuotta sitten. Hiili-isotooppidata sedimenttikivistä (Martin ja Russel, 2003) ja 3,95 miljardia vuotta vanha biogeeninen grafiitti (Tashiro ja muut, 2017) molemmat puoltavat elämän aikaista kehittymistä. Vanhoista biogeenisistä grafiittikivistä tehdyt isotooppitutkimukset ehdottavat niissä esiintyneiden muodostelmien johtuneen joko reduktiivista asetyyli-CoA, eli Wood-Ljungdahl synteesireittiä tai sitruunahappokiertoa käyttävistä autotrofeista (Tashiro ja muut, 2017). Ensimmäiset elämämuodot ovat luultavasti olleet hiilidioksidia asetaatiksi pelkistäviä protobakteereja ja metaaniksi pelkistäviä protoarkkeja (Nitschke ja Russel, 2009), eli asetogeenien ja metanogeenien varhaisia muotoja.

Syntypaikaksi on pohdittu primordiaalista keittoa, hapettomia geotermisiä kenttiä maalla (Mulkidjanian ja muut, 2012), mustia savuttajia, erilaisten ympäristöjen yhdistelmää (Kitadai ja Maruyama, 2018) ja uusimpana teoriana on pohdittu emäksisiä vedenalaisia venttiilejä, joita ovat esimerkiksi vuonna 2000 Atlantin meren keskiselänteestä 15 kilometriä pois päin löydetty The Lost City (Kelley ja muut, 2005). Sekä The Lost City:n kaltaisten alkaalisten venttiilien että keskiselänteen vulkaanisella alueella olevien mustien savuttajien on uskottu esiintyvän maapallon laajuisesti pitkin merenpohjan kasvualueita (Martin ja muut, 2008). Uudet tektoniset ja paleontologiset tutkimukset gradientista, jotka muodostuvat hydrotermisen, kuumaan pohjaveteen liittyvän aktiivisuuden sekä Hadean aikaisen meren ja ilmaston olosuhteiden yhteisvaikutuksesta,

puoltavat mahdollista abioottista orgaanisten yhdisteiden synteesiä (Baross ja Hoffman, 1985).

Alkaaliset hydrotermiset venttiilit ovat teoriana houkutteleva ja monin tavoin jopa todennäköisempi kuin aikaisemmat teorit. Primordiaalisen keiton tasapainoinen ympäristö ei esimerkiksi ole ideaali epätasapainoisen ja jatkuvasti energiaa tarvitsevan ja käyttävän elämän muodostumiselle (Martin, 2011; Lane ja Martin, 2012). Vulkaanisen toiminnan ansiosta muodostuneet mustat savuttajat ovat alkaalisia venttiileitä lyhytikäisempiä (Miller ja Bada, 1988; Lane ja Martin, 2012), eivätkä suurin osa orgaanisista yhdisteistä selviä niiden kuumissa, yli 200 °C:een olosuhteissa (Miller ja Bada, 1988). Vaikka sekä mustissa savuttajissa että alkaalisissa venttiileissä tapahtuu Wood-Ljungdahl synteesireitin kaltaista abioottista kemiaa serpentinisatio-nimisen reaktion ansiosta, on mustien savuttajien kuumat ja hapokkaat olosuhteet erittäin epäsuotuisat muun muassa RNA:lle sokerien ja korkea energisten fosfataasien nopeasta hajoamisesta johtuen (Miller ja Bada, 1988).

Tutkielmassani käsittelen alkaalisten venttiilien mahdollisuutta ensimmäisten elämänmuotojen syntypaikkana niissä tapahtuvien reaktioiden ja niiden olosuhteiden avulla. Tarkoitukseni on pohtia myös minkälainen ensimmäinen elämämuoto on ollut ja miten se on mahdollisesti rakentunut näissä venttiileissä jo tehdyn tutkimuksen perusteella. Tutkimusaineisto perustuu hyvin tiiviisti William Martinin tekemiin tutkimuksiin aiheesta.

## **2. Prebioottinen maa**

Ymmärtääksemme elämää on tärkeä ensin tietää minkälaisia olosuhteita maapallolla oli tarjolla ennen elämän muodostumista. Tarkkoja olosuhteita on vaikea kohdentaa, sillä nykyäänkin maapallolla vallitsee useita, toisistaan täysin erilaisia ympäristöjä. Nykyiset arviot varhaisen maan olosuhteista ovatkin hyvin spekulatiivisia (Pross, 2016) ja pohjautuvat muun muassa epäsuoriin mittauksiin komatiittikivien ja varhaisten basalttien lämpötiloista ja koostumuksista (Arndt ja Nisbet, 2012). Vanhimmat tunnetut sedimentit maapallolla on merten alla ja niiden uskotaan olevan yhteyksissä ikänsä ja sijaintinsa suhteen hydrotermisesti muokkautuneisiin maankuoren osiin (Baross ja Hoffman, 1985). Maan kuoren uskotaan sulaneen ja kivettyneen useasti komatiittisen kiven vulkanismin vallitessa ja mahdollisesti pelkistävien yhdisteiden dominoidessa maaperää (Baross ja Hoffman, 1985; Arndt ja Nisbet, 2012). Vanhojen zirkonien geologiset mittaukset osoittavat kuitenkin maankuoren pelkistysasteen vastanneen

läheisesti nykyistä tasoa (Benner ja muut, 2020). Myös metalleja ja orgaanisia yhdisteitä uskotaan löytyneen maankuoresta (Baross ja Hoffman, 1985).

Prebioottisen maan ilmakehän on uskottu sisältävän suuret määrät kasvihuonekaasuja kuten vesihöyryä ja hiilidoksidia (Baross ja Hoffman, 1985; Lane ja Martin, 2012, Arndt ja Nisbet, 2012). Maapinnan suurempi veden määrä on johtanut suuriin ilmakehän vesihöyryn pitoisuuksiin, kun vesihöyry on haihtunut meristä ilmakehään lämpimämpien olosuhteiden takia (Arndt ja Nisbet, 2012). Maan lämpötilasta on kuitenkin eriäviä mielipiteitä.

Ensimmäisten merten uskotaan kondensoituneen noin 4,4 miljardia vuotta sitten (Martin ja Russel, 2003) ja niiden oletetaan olleen suurempia kuin nykyisten merten (Arndt ja Nisbet, 2012). Merten uskotaan myös olleen happamampia ilmakehän molekulaarisen hapen puutteen takia, mistä johtuen siirtymämetallit kuten  $Fe^{2+}$  ja  $Ni^{2+}$  ovat voineet kertyä meriin (Lane ja Martin, 2012). Erilaiset hydrotermiset venttiilit ovat luultavimmin olleet yleisempiä kuin nykyään nuoren maaperän kehittymisen ansiosta, tuottaen paljon liuenneita yhdisteitä meriin ja aiheuttaen lämpötila- ja ionigradientteja pitkin meren pohjaa (Martin ja muut, 2008; Arndt ja Nisbet, 2012). Meren pinnan lämpötilan on esitetty olleen mahdollisesti joko yhtä lämmin kuin nykyiset trooppiset vedet (Arndt ja Nisbet, 2012) tai jäätyneen ajoittain, aiheuttaen kylmemmän pohjaveden nykyiseen verrattuna (Martin ja Russel, 2003).

Nykyään tiedetään että termaaliset gradientit ohjaavat veden kulkua maan alle pitkin monenlaisia rakennelmia. Usein tällaiset gradientit ovat myös huokoisten mineraalisaostumien ympäröimä (Baaske ja muut, 2007). Jos aikaisella maapallolla hydrotermiset, termaalista gradienttia pyörittävät, venttiilit ovat olleet yleisempiä kuin tänään, on mahdollista että ne ovat toimineet biomolekyylien ja elämän syntypaikkana.

### **3. Elämän vaatimukset**

Tuntemamme elämä vaatii monimuotoisen valikoiman erilaisia biomolekyyliä toimiakseen ja monilla elämänmuodoilla on omat spesifiset ympäristönsä, joiden ulkopuolella ne eivät selviydy. Yhteistä elämänmuodoille on niiden perusrakennusaineet kuten typpi, fosfori, peptidit, riboosi, nukleotidit ja niiden emäkset sekä rasvahapot. Elämä myös tarvitsee nestemäistä vettä, emäksisen pH:n ja pelkistävän kaasufaasin toimiakseen Kitadai ja Maruyama, 2018). Suurin osa nykyään tunnetun elämän rakennusaineista on monimutkaisia yhdistelmiä

eri molekyyliä ja polymerisoituneita biomolekyyliä, mutta elämän ei uskota syntyneen kaikkien rakennusaineiden jo ollessa valmiita. Tärkeimpinä parametreina onkin ehdotettu kolmea tekijää: kyky molekyylien katalyyttiseen muokkaamiseen ja informaation siirtämiseen jälkeläisille (Russel ja muut, 1994; Kitadai ja Maruyama, 2018), energianlähde (Russel ja muut, 1994; Lane ja Martin, 2012) ja kyky erottaa sisäosansa ympäristöstään (Russel ja muut, 1994; Kitadai ja Maruyama, 2018). Elämälle on myös olennaista pystyä ylläpitämään matalaa entropiaa korkealla entalpialla vapaan energian yhtälön (1) mukaan (Lane ja Martin, 2012), jonka takia elämän muodostuminen energeettisesti staattisissa ympäristöissä kuten primordiaalisessa keitossa on epätodennäköistä.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Alkaalisissa venttiileissä tapahtuvat reaktiot voisivat selittää ensimmäisten eliöiden energianlähteiden, katalyyttisten kykyjen ja informaation siirtokykyjen alkuperän sekä sen, miten ne ovat erottuneet ympäristöstään. Ensin on kuitenkin tiedettävä, mistä elämään tarvittavat biomolekyylit ovat saapuneet venttiileihin.

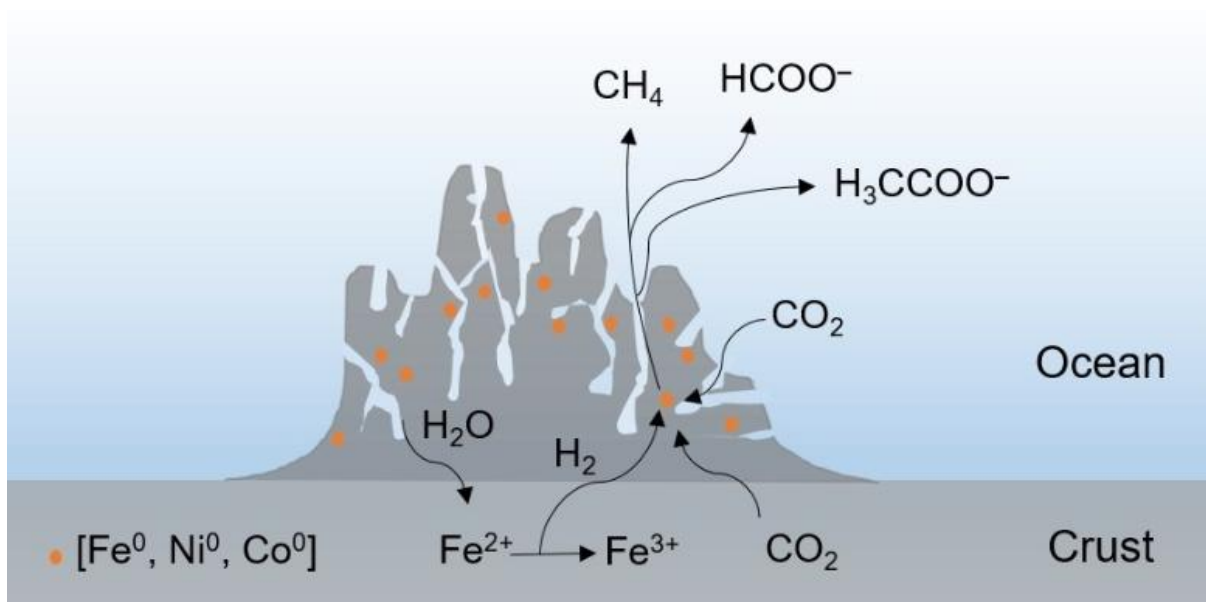
### **3.1. Biomolekyylien alkuperä**

Elämä vaatii useita eri alkuaineita, biomolekyyliä ja biomolekyylien polymerisaatiotuotteita toimiakseen. Typpi, fosfori, sokerit, nukleoemäkset, rasvahapot, nukleotidit ja niiden eri polymeerit ovat nykyään esiintyvälle elämälle elintärkeitä (Kitadai ja Maruyama, 2018). Ymmärtääksemme ovatko alkaaliset hydrotermiset venttiilit voineet toimia elämän alkupaikkana, on ymmärrettävä eri alkuaineiden ja biomolekyylien mahdollisuus esiintyä ja syntetisoitua näissä venttiileissä.

Elämälle tarpeelliset biomolekyylit vaativat energiaa muuttuakseen orgaanisiksi epäorgaanisista lähtöaineista. Hydrotermaalisten venttiilien veden virtauksen aiheuttamat termaligradientit ovat voineet edesauttaa reaktioita ja kuljettaa lähtöaineita ja tuotteita eri ympäristöihin (Baross ja Hoffman, 1985). Moni biomolekyyli on kuitenkin kuumissa olosuhteissa erittäin epästabiili, joten kuumat mustat savuttajat ovat epätodennäköisiä ympäristöjä niiden synteetille. Alkaalisissa venttiileissä matalammat lämpötilat (50-125 °C) taas luovat suotuisan ympäristön esimerkiksi aminohappojen, emästen, sokerien ja lipidien tuotannolle liunneen vedyn, hiilidioksidin ja ammoniumin reaktioista (Lane ja Martin, 2012). Ionien ja biomolekyylien kuten aminohappojen, DNA:n ja

proteiinien kasautuminen pH- ja lämpötilagradienttien avulla on alkaalisisten venttiilien huokoisissa saostumakivissä myös suotuisaa ja niiden rautasulfideja sisältävät kivet ovat voineet edesauttaa hiilidioksidin pelkistystä (Lane ja Martin, 2012; Floroni ja muut, 2025).

Eri typpiyhdisteet ovat voineet saada alkuperänsä ilmakehän typpikaasusta salamoiden muokatessa sen veteen liukeneviksi yhdisteiksi, joista se on voinut saostua maaperään. Fosforin alkuperä on hämärän peitossa, mutta hydrotermaalisissa venttiileissä yleinen brusiittikivi on voinut kaapata sitä vedestä biomolekyylien synteesiä varten (Arndt ja Nisbet, 2012). Meriveteen liuennut hiilidioksidi bikarbonaatin ( $\text{HCO}_3^-$ ) muodossa ja karbonaattikivet maankuoressa tarjosivat hiilen abiogeenisten orgaanisten yhdisteiden anabolista synteesiä varten (Russel ja muut, 1994). Hydrotermisissä venttiileissä tapahtuva serpentinisaatio- sekä paineen ja lämpötilan aiheuttamat reaktiot tuottavat molekulaarista vetyä ( $\text{H}_2$ ) hiilidioksidin pelkistysreaktioita varten, pelkistyneitä typpiyhdisteitä ja hiilivetyjä sekä typpikaasua (Martin ja Russel, 2003). Serpentinisaatioreaktion hiiltä ja hiilivetyjä esitetään kuvassa 1. Reaktiossa  $\text{Fe}^{2+}$  myös pelkistää veden ja tuottaa tuotteena  $\text{Fe}^{3+}$ .



Kuva 1. Hydrotermisissä venttiileissä tapahtuva maankuoren rauta-, nikkeli- ja kobolttipitoisten kivien reaktio hiilidioksidipitoisen veden kanssa. Reaktiossa muodostuu molekulaarista vetyä ( $\text{H}_2$ ), metaania ( $\text{CH}_4$ ), formiaattia ( $\text{HCOO}^-$ ) ja aseetaattia ( $\text{H}_3\text{CCOO}^-$ ), jotka vapautuvat karbonaattisaostumiin, joista ne pakenevat meriveteen. Veden pelkistävä rauta hapettuu reaktiossa  $\text{Fe}^{2+}$ :sta  $\text{Fe}^{3+}$ :ksi (Belthle ja Tüysüz, 2023)

Formaldehydi ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) on mahdollisesti toiminut prebioottisten sokerien lähtöaineena. Formamidin ( $\text{H}_2\text{NCHO}$ ) polymerisoitujen johdannaisten hajotustuote formaldehydi on yksinkertainen orgaaninen yhdiste, joka on voinut alkaalisissa hydrotermisissä venttiileissä kerääntyä karbonaattisaostumien

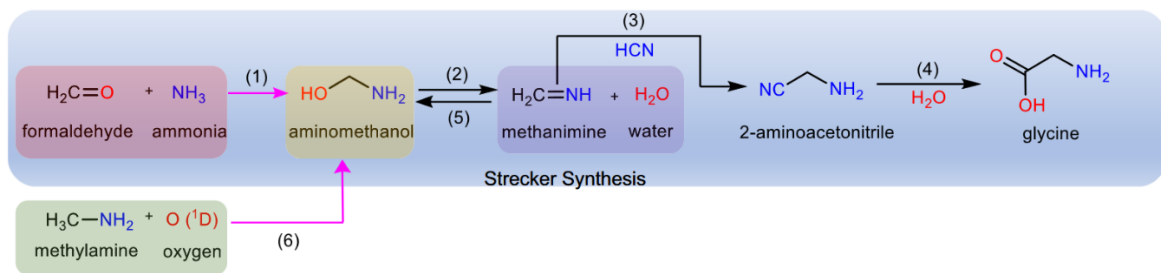
huokosiin yhdessä formamidin kanssa matalistakin pitoisuuksista. Merivedessä formamidin lähtöainetta vetysyanidia (HCN) on niin pienissä pitoisuuksissa, että sen hydrolyysi formamidiksi on suotuisampaa kuin sen polymerisaatio muiksi biomolekyyleiksi. Formamidista peräisin oleva formaldehydi voi formamidin läsnäollessa muuttua erilaisiksi sokereiksi spontaanissa syklisessä reaktiossa (Saladino ja muut, 2012). Sokerien muodostumisreaktioita kuitenkin haittaa riboosin erittäin nopea hajoaminen vesiliuoksissa lämpötilojen ollessa yli 100 °C ja pH:n ollessa hapokas (Kitadai ja Maruyama, 2018). Niiden synteesi on kuitenkin eksoterminen emäksisissä olosuhteissa (Lane ja Martin, 2012), joissa lämpötilat ovat myös suotuisimmat verrattuna mustiin, happokaisiin savuttajiin.

Varsinaiset lipidit vaativat hyvin monimutkaisen synteesisireitin, mutta yksinkertaiset rasvahapot ovat voineet olla yksi membraanien varhaisvaiheen komponentti. Rasvahapot edesauttavat membraanin kasvua, ravinteiden saantia ja ionit läpäisevät ne helposti ilman eri biopolymeerien karkaamista membraanin sisältä (Kitadai ja Maruyama, 2018). Rasvahappojen alkuperä aikaisessa maassa on kuitenkin tuntematon ja perustuu useisiin oletuksiin. Yhtenä teoriana ehdotetaan että monosakkaridit ovat voineet hajota rasvahapoiksi alkaalisissa olosuhteissa. (Cohen ja muut, 2023). Rasvahappojen alkuperän toisena ongelmana se, että ne muodostavat membraaninkaltaisia vesikkeleitä vain kun niiden pitoisuus on tarpeeksi korkea ja pKa:n ollessa 0,5:n yksikön päässä ympäristönsä pH:sta. Alkaalisten venttiilien termaaliset gradientit ja saostumarakennelmien huokokset ovat vaihtoehtoisesti voineet toimia abiottisena erottajana hapokkaasta merivedestä, jolloin ensimmäiset elämänmuodot olisivat voineet saada alkunsa myös ilman varsinaista membraania (Floroni ja muut, 2025).

Alkaalisten venttiilien luontaisessa ympäristössä nukleotidit kerääntyvät venttiilien karbonaattisaostumien huokosiin. On havaittu, että hydrotermisten venttiilien simulaatioissa termaalinen gradientti on voinut edistää esimerkiksi nukleotidien sekä aminohappojen polymerisaatiota (Baaske ja muut, 2007).

RNA on voinut saada alkunsa avaruudessa ja saapua maahan meteoriittien mukana, mutta kyseinen tapahtuma on hypotetisoitu tapahtuvan vain ilmakehässä eikä vesiolosuhteissa, eikä aikaisen ilmakehän tutkimukset tue tarpeeksi pelkistävän ilmakehän läsnäoloa tähän prebioottisen RNA:n muodostukseen (Benner ja muut, 2020).

Alkaalisten venttiilien rautasulfidia (FeS) sisältävät saostumat ovat kykeneviä katalysoimaan aminohappojen ja sokerien synteesiä, mutta ne syntetisoituvat raseemisena sekoituksena (Martin ja Russel, 2003). Nykyinen kiraalisuus on mahdollisesti valikoitunut jollain tuntemattomalla mekanismilla tai sattuman kautta. Hydrotermisten aminohappojen muodostumiseen on ehdotettu Streckerin synteesireittiä. Synteesireitin tärkeän välituotteen aminometanolin ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) hajoaminen seuraavaksi välituotteeksi metaani-imiiniksi ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ) kuitenkin hidastuu merkittävästi (Singh ja muut, 2022). Glysiinin ehdotettu synteesireitti laboratorio-olosuhteissa löytyy kuvasta 2.



Kuva 2. Glysiinin synteesireitti Streckerin synteesireitillä. Pinkit nuolet viittaavat laboratorio-olosuhteissa Singh ja muiden, 2022 toimesta ehdotettuun synteettiseen aminometanolin synteesireittiin. Hapen ja metyyliamiinin jään ja formaldehydin sekä ammonian väliset reaktiot muodostaisivat aminometanolia. Aminometanoli dehydroituu metaani-imiiniksi ja vedeksi. Vetycyanidin läsnäollessa metaani-imiini muuttuu 2-aminoasetonitriliksi, joka reagoi veden kanssa muuttuen lopputuotteeksi glysiiniksi (Singh ja muut, 2022).

Streckerin synteesin kautta aminohapot voivat muodostua hydrotermisissä olosuhteissa kun  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$  ja formaldehydin ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) pitoisuudet ovat korkeat, mutta ne vaativat erittäin tarkat jäätymis- ja lämpenemisolosuhteet (Kitadai ja Maruyama, 2018; Singh ja muut, 2022).

Vaikka hydrotermiset venttiilit voisivatkin sallia aminohappojen synteesin, niiden polymerisaatio peptideiksi ei ole suotuisaa minkäänlaisessa vedenalaisessa ympäristössä peptidien nopean hydrolyysin takia. Erilaisten proteiinien muodostuminen ja läsnäolo näissä venttiileissä on siis kyseenalaista. RNA-maailmateorian mukaan RNA on kuitenkin voinut toimia proteiinien ja entsyymien sijassa katalyyttinä yhdessä RNA:n kaltaisten kofaktorien ( $\text{NAD}^+$  ja  $\text{FAD}$ ) kanssa (Miller ja Bada, 1988). Tällöin proteiinien läsnäolo venttiileissä ei olisi tarpeellista.

Muiden elämälle tärkeiden mineraalien, kuten fosfaattiyhdisteiden saanti on voinut riippua vulkanismin vapauttamista ioneista. Esimerkiksi komatiittiset laavat sisältävät paljon magnesiumia, joka on voinut vapautua veteen vedenalaisten purkauksien johdosta (Kelley ja muut, 2005).

### 3.2. Katalyyttinen kyky, replikaatio ja energian lähteet

Molekyylien katalyyttinen muokkaus toisiksi biomolekyyleiksi ja kyky siirtää tietoa jälkeläisille ovat olleet olennaisia osia ensimmäisille elämänmuodoille (Russel ja muut, 1994; Kitadai ja Maruyama, 2018; Lane ja Martin, 2012) kuten nykyisillekin. Vahva kemiosmoottinen kontrasti membraanin ja ympäristön välillä on ollut tärkeä ensimmäisten solujen kyvyllä tuottaa energiaa (Russel ja muut, 1994; Martin ja muut, 2008; Martin ja Russel, 2003; Lane ja Martin, 2012). Jotta energiaa on voitu hyödyntää, se on ensin pitänyt säilöä biokemiallisessa muodossa ja ensimmäisillä soluilla on pitänyt olla myös kyky metaboloida hiiltä (Martin, 2011). Katalyyttisten FeS- ja FeNiS-mineraalien hyödyntäminen on voinut toimia hydrotermisen konvektion lisäksi energian tuotannon tukena (Russel ja muut, 1994; Martin ja muut, 2008; Lane ja Martin, 2012). FeS- ja FeNiS-mineraalit kykenevät tietyssä pH:ssa pelkistymään ja siirtämään elektroneja membraanipotentialin tuottamiseen kuten tapahtuu nykyisissä ferredoksiini ja flaviini riippuvaisissa protoninsiirtojärjestelmissä (Martin ja Russel, 2003; Lane ja Martin, 2012). Hiilensidonta on voinut olla kytkettynä protonigradientin hyödyntämiseen ja alkaalisten venttiilien luontaisesti tuottamaan vetyyn serpentinisaaion ansiosta (Nitschke ja Russel, 2009; Martin ja muut, 2008; Lane ja Martin, 2012).

Geneettisen materiaalin replikaatio vaatii energiaa ja nukleotidejä sekä mahdollisesti katalyyttisiä molekyylejä tarpeeksi suurissa konsentraatioissa, että ne kykenevät kohtamaan ja reagoimaan keskenään (Kitadai ja Maruyama, 2017). Esimerkiksi suurikokoiset RNA-polymeerit vaativat tarpeeksi korkean pitoisuuden nukleotideja (Mast ja muut, 2013) replikoituakseen. Lisäksi replikaatioon tarvittavien lähtöaineiden tasainen virtaus replikaation tapahtumapaikkaa on välttämätöntä. Energianlähde replikaatioon on voinut olla sama, mistä protosolut ovat saaneet protonigradienttinsa ja hiilensidontakykynsä (Mast ja muut, 2013).

RNA-maailma hypoteesissä ehdotetaan RNA:n toimineen sekä katalyyttisinä molekyyleinä (ribotsyymit) että geneettisenä materiaalina. Se on voinut toimia itsenäisesti monissa elämälle tärkeissä reaktioissa ilman proteiinien, entsyymien tai muiden molekyylien läsnäoloa (Martin ja muut, 2008; Kitadai ja Maruyama, 2017). Mikäli RNA-maailma hypoteesi pitää paikkansa, ensimmäiset pienet versiot ribotsyymeistä ovat edesauttaneet RNA-templaattien monistumista yksinkertaisten konformaatiomuutosten avulla (Gianni ja muut, 2026). RNA-kofaktoreiden ja -katalyyttien yleisyys tukee RNA-maailman teoriaa (Benner ja

muut, 2020). RNA:n hajoamisherkkyyks (Mast ja muut, 2013; Martin ja Russel, 2003) tuottaa kuitenkin ongelman alkaalisten venttiilien lämpimämmässä olosuhteissa. Yli 50 °C:teen lämmössä RNA hajoaa helposti (Martin ja Russel, 2003; Miller ja Bada, 1988), joten alkaalisten venttiilien lämpötilagradientit ovat voineet nopeuttaa RNA:n hajoamista ja taas edesauttaa replikaatiota lämpötilojen vaihdellessa. Varmaa tietoa aiheesta ei vielä ole.

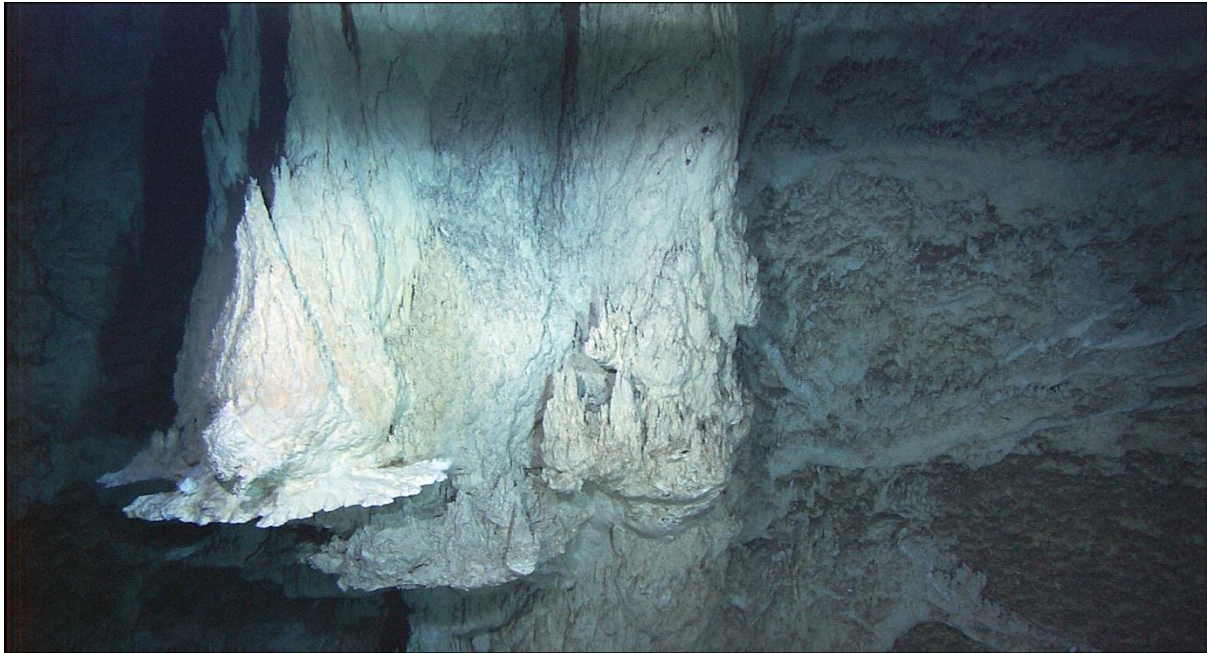
Gianni ja muut, 2026 tutkimuksen mukaan pienetkin ribotsyymit ovat voineet kopioida RNA-templaatteja riippuen trinukleotiditriposfaattien konsentraatiosta, suosien kopiointia suurissa pitoisuuksissa. RNA:n templaatti voi myös kontrolloida aminohappojen lisäämistä kasvaviin peptidiketjuihin ilman entsyymejä tai ribotsyymejä. Templaatti on voinut toimia omana mRNA:aan korkeissa pitoisuuksissa ja on voinut mahdollisesti toimia aikaisena translaation mekanismina (Jash ja muut, 2021). Lincolnin ja Joycen, 2009 RNA:n replikaatioon liittyvät kokeet sekä Lambert ja muut, 2025 generatiivisten mallien avulla tehdyt tutkimukset ribotsyymeihin tukevat myös itsereplikoituvaa RNA:ta ilman varsinaisia entsyymejä.

## **4. Alkaaliset hydrotermiset venttiilit**

Alkaaliset hydrotermiset venttiilit ovat verrattavissa mustiin savuttajiin, jotka sijaitsevat suoraan laavakammioiden yläpuolella ja syöksevät maankuorella laavakammioiden kanssa kosketuksessa ollutta kuumaa, jopa 405 °C vettä mereen. Mustien savuttajien emittoima vesi on hapokasta ja siirtymämetallirikasta. Alkaaliset venttiilit eivät mustien savuttajien tapaan ole kontaktissa laavaan, vaan sijaitsevat useita kymmeniäkin kilometrejä uuden merenpohjan syntyalueilta. Alkaalisista venttiileistä löytyy myös mustia savuttajia vähemmän siirtymämetalleja (Martin ja muut, 2008).

Alkaalisten venttiilien huokoiset rakennelmat muodostuvat maan alla kiertäneen veden tuodessa erilaisia mineraaleja merenpohjalle, johon ne kykenevät kerääntymään ja muodostamaan muun muassa FeS-saostumia (Martin ja Russel, 2003) ja karbonaattirikkaita rakennelmia (Lane ja Martin, 2012; Ludwig ja muut, 2006). Venttiilien emäksisen vesivirtauksen sisältämät vety ja metaani edesauttavat karbonaatin saostumista eri rakennelmiksi sekoittuessaan meriveteen. Samalla rauta hapettuu maaperässä kuumen meriveden, paineen ja maankuoren oliviinikiven exotermisessä reaktiossa (Kelley ja muut, 2005). Magnesium ja kalsium ovat myös yleisiä alkuaineita venttiilien saostumarakennelmissa (Lane ja Martin, 2012).

Alkaalisista hydrotermisistä venttiileistä ulos työntyvä lämmin (40-200 °C) ja alkaalinen (pH 9-11) vesi kiertää merenpohjan yläpuolelle muodostuneissa mineraalisaostumahuukosissa (kuva 3) ja aiheuttaa ympäröivän kylmemmän ja hapokkaan meriveden virtauksen kanssa pH- ja lämpötilagradientin (Martin ja muut, 2008; Martin, 2011; Martin ja Russel, 2003; Lane ja Martin, 2012; Kelley ja muut, 2005).



*Kuva 3. IMAX-niminen aktiivinen venttiilirakennelma The Lost City nimisessä alkaalisessa hydrotermisessä venttiilissä. Maankuoren halkeamissa kiertänyttä lämmintä (50 °C) vettä työntyy mineraalirakennelman läpi meriveteen. IMAX-rakennelma sijaitsee suuremman Poseidon-nimisen rakennelman kyljessä. Kuva © Deborah Kelley, 2010, [www.lostcity.washington.edu](http://www.lostcity.washington.edu).*

Nykyään hydrotermiset venttiilit ovat täynnä erilaista mikrobialista elämää (Martin ja muut, 2008; Dodd ja muut, 2017) ja luonnollisia FeS-mineraaleja kuten pyriittiä sisältäviä rakennelmia (Russel ja muut, 1994; Martin ja muut, 2008; Martin ja Russel, 2003; Lane ja Martin, 2012; Floroni ja muut, 2025). Nämä ovat voineet toimia katalyyttisessä roolissa aikaisille elämänmuodoille hydrotermisissä venttiileissä (Russel ja muut, 1994; Maden, 1995; Martin ja muut, 2008; Martin ja Russel, 2003; Martin, 2011; Lane ja Martin, 2012). Monet mikrobit venttiileissä ovat rautaa hapettavia bakteereja, jotka tunnistaa niiden muodostamista tuubi- ja filamenttirakennelmista erilaisissa hematititkivissä kuten jaspiksessa (Dodd ja muut, 2017). Ei siis ole mahdotonta että aikaisetkin mikrobit ovat kykeneet hyödyntämään FeS-mineraalien katalyyttisiä ominaisuuksia (Lane ja Martin, 2012) ja hapettamaan rautaa veden alaisissa venttiileissä.

Alkaalisten venttiilien lämpötila- ja pH-gradienttia ylläpitää osmoottinen este meriveden ja venttiilien veden välillä, kun saostumatornien huokosten ohuet seinät erottaa viileämmän ja hapokkaamman meriveden sen alkaalisista sisäosista (Lane ja Martin, 2012). Huokosten ympärille muodostuu siis ionigradietti, jota ensimmäiset elämänmuodot ovat voineet hyödyntää energian tuotantoon ja hiilen sidontaan (Lane ja Martin, 2012; Arndt ja Nisbet, 2012). Monet muutkin erilaiset reaktiot, kuten formamidin synteesi vetysyanidista ovat eksotermisiä alkaalisten venttiilien kaltaisissa olosuhteissa (Saladino ja muut, 2012).

Alkaalisten venttiilien tutkimus on kuitenkin vielä hyvin nuori ja huonosti ymmärretty tutkimuksen ala ja monien tutkimuksien data perustuu vain yhteen esimerkkiin, The Lost Cityyn (Martin ja muut, 2008; Ludwig ja muut, 2006).

#### **4.1. The Lost City**

Vuonna 2000 löydetty the Lost City on alkaalinen hydroterminen venttiili noin 15 kilometriä Atlantin keskiselänteestä poispäin. Se on noin 750-900 metriä veden pinnan alla (Kelley ja muut, 2005) ja sen saostumatornit nousevat noin 60 metriä merenpohjan yläpuolelle (Ludwig ja muut, 2006). Suurin osa aktiivisista saostumatorneista on erilaisia karbonaattikiviä kuten aragoniittia tai kalsiittia ( $\text{CaCO}_3$ ) ja brusiittia ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) (Kelley ja muut, 2005; Ludwig ja muut, 2006). Saostumatornit sisältävät paljon esimerkiksi magneesia ja muuttuvat vähemmän huokoisiksi ikääntyessään (Kelley ja muut, 2005) johtuen brusiitin hajoamisesta sen reagoidessa meriveden kanssa ja aragoniitin muuttumisesta huokoset täyttäväksi kalsiitiksi (Ludwig ja muut, 2006).

The Lost City on noin 30 000 vuotta vanha (Kelley ja muut, 2005) ja sijaitsee noin 1,5 miljoonaa vuotta vanhan, korkea rautapitoisen serpentiniisoituneen oliiviinikiveä sisältävän merenpohjan päällä (Martin ja muut, 2008; Ludwig ja muut, 2006). Saostumatornit ovat yleisesti lähes valkoisia rakennelmia, mutta vanhetessaan osa voi muuttua mustaksi tai ruskeaksi. Joissain aktiivisissa venttiileissä havaitaan myös vihreitä tai oransseja värimuunnelmia, mutta syy näille väreille on vielä tuntematon (Ludwig ja muut, 2006).

The Lost City on elämän syntyteorian kannalta mielenkiintoinen, koska siellä esiintyvä metaani ja lyhyet hiilivedyt ovat geokemiallisten ilmiöiden, ei biologisten ilmiöiden aiheuttamia. The Lost Cityn nykyinen mikrobiomi sisältää paljon methanosarcinales-perheen metanogeenisiä arkkeja, jotka kykenevät anaerobisesti hapettamaan metaania. Vähemmän aktiivisissa torneissa, joissa

nestettä purkautuu maanalta vähemmän, löytyy yleisesti vain yhtä anaerobista metanotrooppista mikrobia (Martin ja muut, 2008). Metanogeenien yleisyys voi johtua luontaisesta metaanin ilmenemisestä venttiileissä. Solun kemiallisten osien synteesi on alkaalisissa venttiileissä myös energeettisesti suotuisaa venttiilien pH-, lämpötila- ja materiaaligradientin ansiosta (Martin, 2011; Saladino ja muut, 2012; Lane ja Martin, 2012).

Metanogeenisten arkkien lisäksi samaa Wood-Ljungdahl hiilensidontareaktiotietä käyttävät asetogeeniset bakteerit ovat mahdollisesti voineet kehittyä alkaalisissa venttiileissä. Wood-Ljungdahl reaktiotie on ainoa keskeinen hiilidioksidin kiinnityksen reaktiotie arkeissa sekä bakteereissa ja sen uskotaan olevan vanhin olemassa oleva hiilensidontareitti (Martin, 2011).

## **4.2. Kemialliset reaktiot venttiileissä**

### **4.2.1. Serpentinisaatio**

Serpentinisaatio on reaktio, jossa rautarikas oliviinikivi ( $Mg_{1.6}Fe_{0.4}SiO_4$ ) muuttuu serpentiniittikiveksi, kun kuuma vesi virtaa maanalaisiin rakoihin ja altistuu korkealle paineelle. Vesi voi mennä jopa 500 metrin syvyyteen ja kuumenee maanalla jopa 200 °C:een. Oliivinikiven rauta  $Fe^{2+}$  muodossa reagoi virtaavan veden ja veteen liunneen  $HCO_3^-$  kanssa pelkistäen ne ja vapauttaen vetyä ja muita lyhyitä hiilivetyjä. Oliiviini muuttuu reaktiossa joko magnetiitiksi ( $Fe_3O_4$ ), brusiitiksi ( $Mg(OH)_2$ ) tai serpentiniitiksi. Vapautunut vety ( $H_2$ ) virtaa meriveden mukana takaisin merenpohjan yläpuolelle lämpimän alkaalisen veden mukana ja kiertää venttiilien yläpuolelle saostuneissa huokoisissa rakenteissa (Martin ja muut, 2008; Lane ja Martin, 2012). Yksi kuutiometri oliviinia kykenee vapauttamaan jopa 500 moolia vetyä reaktion aikana, eli vapautuneen vetykaasun määrä on merkittävä (Martin ja muut, 2008). Myös muut matalan  $SiO_4$  pitoisuuden omaavat kivet kykenevät tähän exotermiseen reaktioon (Lane ja Martin, 2012), mutta oliiviini on yleisin merien maankuoren kivilaji pyrokseenin ohella, joka kykenee myös serpentinisoiutumaan (Martin ja muut, 2008).

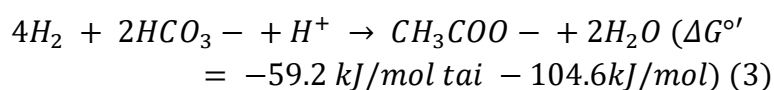
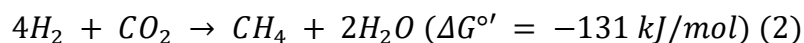
Serpentinisaatioreaktiota tapahtuu sekä mustissa savuttajissa että alkaalisissa venttiileissä, mutta alkaalisten venttiilien kivilajit ovat yleensä magnesium- ja rautarikkaita sekä vähemmän silikaattipitoisia verrattuna mustien savuttajien vulkaanisiin kivilajeihin (Martin ja muut, 2008). Alkaaliset venttiilit ovat myös pitkäikäisempiä verrattuna mustiin savuttajiin (Martin ja muut, 2008; Kelley ja muut, 2005), jonka johdosta elämällä on ollut enemmän aikaa muodostua abioottisesti.

#### 4.2.2. Wood-Ljungdahl hiilensidontareaktiotie

Serpentinisaatioreaktion merkittävyys elämän synnyssä perustuu sen vapauttamaan vetyyn ja sen sallimaan hiilensidontareaktioon (Martin ja muut, 2008; Martin, 2011; Lane ja Martin, 2012). Vedyn sisältämät elektronit kyetään hyödyntämään sekä nykyään että mahdollisesti ensimmäisissä elämänmuodoissa Wood-Ljungdahl hiilensidontareaktiotiessä, jossa kuumen meriveden sisältämä  $\text{HCO}_3^-$  pelkistetään.

Wood-Ljungdahl -reaktiotien reaktioväli tuotteet eivät sisällä kiraalisia hiiliatomeita. Vaikka moni reaktiotien kofaktori sisältää kiraalisia hiiliä, on reaktiotie silti yksinkertainen verrattuna moniin syklisiin reaktioihin. Reaktiotien nykyiset entsyymit sisältävät paljon FeS- ja FeNiS -keskuksia, mutta entsyymit eroavat arkkien ja bakteerien välillä. Itse reaktiot ovat kuitenkin hyvin samanlaisia sekä metanogeenisissä arkeissa että asetogeenisissä bakteereissa. Mikäli metanogeenit ja asetogeenit jakavat yhteisen esi-isän, on mahdollista että entsyymit ovat kehittyneet vasta näiden kehittyttyä erilleen (Martin, 2011).

Wood-Ljungdahl -reitillä eliöt kykenevät tuottamaan sekä asetonia, että metaania hyödyntäen vedyn elektroneja hiilidioksidin pelkistämässä (Martin, 2011; Lane ja Martin, 2012; Arndt ja Nisbet, 2012). Reittiä hyödyntävät ehdottomat anaerobiset eliöt tuottavat elektronien avulla ATP:tä kemiosmoottisesti hiilensidonnan ohella (Lane ja Martin, 2012). Wood-Ljungdahl -reitti on ainoa hiilensidontareitti, joka kykenee samalla säilömään energiaa ilman ulkoista energian lähdettä ja reaktiota (Martin, 2011). Sekä metaanin (2) että asetonin (3) synteesi on energisesti suotuisaa (Martin, 2011; Lane ja Martin, 2012; Arndt ja Nisbet, 2012) kun vedyn tarjoamia elektroneja hyödynnetään (Martin ja Russel, 2003) alla olevien tasapainoreaktioiden mukaan. Asetogeenit kykenevät hyödyntämään myös sokereita asetonihapon tuotannossa exergonisessa reaktiossa (Ragsdale ja Pierce, 2008). Asetonin (3) tuotantoon on esitetty kahta eri  $\Delta G^{\circ'}$  arvoa  $-59.2 \text{ kJmol}^{-1}$  (Martin, 2011) ja  $-104.6 \text{ kJmol}^{-1}$  (Lane ja Martin, 2012). Ero voi mahdollisesti selittyä Wood-Ljungdahlin yhteydessä tapahtuvalla elektronien bifurkaatioreaktiolla (kappale 4.2.3.)



Wood-Ljungdahl -reittiä kutsutaan myös asetyyli-CoA reitiksi. Siinä tuotetaan vedyn ja hiilidioksidin avulla yksi hiili kerrallaan (Ragsdale ja Pierce, 2008)

asetyylin osa, joka liitetään koentsyymi-A:n tioliryhmään (Martin ja Russel, 2003). Alkaalisten venttiilien merenpohjan FeS-, FeNiS- ja muut siirtymämetallit ovat voineet toimia katalyytteinä ensimmäisten elämänmuotojen Wood-Ljungdahl -reaktiossa. Koska alkaalisissa venttiileissä on luonnostaan huokosten ja meriveden välinen ionigradietti, Wood-Ljungdahl reitti on voinut muodostua myöhemmin eliöiden kehittyessä tehokkaammiksi energian tuottajiksi ja hiilensitojiksi (Lane ja Martin, 2012).

Wood-Ljungdahl -reitien hyödyntäminen sekä tuoreet fylogeneettiset tutkimukset tukevat asetogeenien ja metanogeenien olleen ensimmäisiä autotrofisia eliöitä. Teoriaa tukee myös se, että monet tärkeät reaktiot reitissä ovat mahdollisia katalyyttisten siirtymämetallien avulla ilman entsyymejä. Koska alkaaliset venttiilit sisältävät paljon FeS- ja FeNiS-mineraaleja, reaktiotien kehitys ilman entsyymejä on alkaalisten venttiilien olosuhteissa mahdollista. Nykyään venttiileissä asustavat metanogeenit hyödyntävät kyseistä reaktiotietä hiilen sidontaan ja energian tuotantoon, joka myös tukee tätä hypoteesia (Martin, 2011).

Reaktiossa on kuitenkin metaania ja asetaattia tuottaessa liian matala gibbsin vapaa energia, jotta reaktiot pumppaisivat tarpeeksi ioneita membraaninsa yli sekä korkea energisten tioestereiden synteesiin että ATP:n tuottoon. Metanogeeniset (yhtälö 2) ja asetogeeniset (yhtälö 3) reaktiot ovat kokonaisuudeltaan eksergonisia, mutta niiden vapaan energian muutos on kohtuullisen pieni. Wood-Ljungdahl reitin tioestereitä tuottavan reaktion vapaan energian muutos on myös pieni, noin -59,2 kJ/mol. Martin, 2011 ehdottaa ettei kyseiset vapaan energian muutokset ole riittäviä syntetisoimaan sekä ATP:tä oksidatiivisessa fosforylaatiossa ja tuottamaan korkea energisiä tioestereitä, joista asyylifosfaattien kautta saadaan tuotettua esimerkiksi proteiineja. Flaviineihin perustuva elektronien bifurkaatioreaktio voi kuitenkin turvata epäsuotuisan endergonisen reaktiovaiheen etenemisen.

#### **4.2.3. Electron Bifurcation**

Electron bifurcation, tai suomeksi elektronien bifurkaatioreaktio tarkoittaa käytännössä endergonisen reaktiovaiheen sitomista eksergoniseen reaktioon, jolloin endergoninen reaktio voi edetä energeettisesti suotuisasti. Reaktiossa toinen H<sub>2</sub>:n elektroneista siirtyy energeettisesti ylävirtaan eli endergoniseen reaktioon käytettäväksi ja toinen energeettisesti alavirtaan eli eksergoniseen reaktioon välittäjä-molekyylin kautta (Martin, 2011, Lane ja Martin, 2012; Peters

ja muut, 2016). Alavirtaan siirtyneen elektronin energia säilötään välittäjämolekyyliin, joka siirtää elektronin säästetyn energian avulla ylävirtaan (Lane ja Martin, 2012). Reaktiossa muodostuu kemiosmoottista potentiaalia, jonka avulla valmistetaan ATP:tä solun käyttöä varten ilman ulkoista energian lähdettä (Lane ja Martin, 2012; Peters ja muut, 2016). Elektronien bifurkaatiolla hiilidioksidin pelkistys vedyllä on eksergoninen monissa eri ympäristöissä (Lane ja Martin, 2012).

Tarkemmin sanottuna negatiivisemmän pelkistyspotentiaaloin omaavan molekyylin elektronin siirtyessä korkeamman pelkistyspotentiaaloin molekyyliin reaktiot ovat termodynaamisesti suotuisia. Kun varauksen nettomuutos kahdelle samaan aikaan tapahtuvalle reaktiolle välittäjämolekyylillä on negatiivisesta yhä positiivisempaan, molemmat reaktiot voivat tapahtua (Peters ja muut, 2016). Usein flaviinimolekyylit kuten FMN tai FAD ja metanogeenillä heterodisulfidi (CoM-S-S-CoB) toimivat välittäjämolekyyleinä ja siirtävät vedyn elektronit yleensä FeS-keskuksia sisältäville molekyyleille ja toiselle kohdemolekyylille (Lane ja Martin, 2012; Peters ja muut, 2016).

Flaviinimolekyylin isoalloksasiini- tai flaviinirenkään uskotaan olevan pelkistysreaktion tapahtumapaikka, sillä sen suurikokoinen rengas tekee elektronivajasta tiloista helpommin saavutettavia (Peters ja muut, 2016).

Asetogeenit ja metanogeenit hyödyntävät vetyä, elektronien bifurkaatiota ja ferredoksiineja, jotka toimivat hiilidioksidin pelkistäjinä. Reaktiota varten eliöt käyttävät liukoisia entsyymejä ja tuottavat Na<sup>+</sup> tai H<sup>+</sup> gradientin membraaninsa yli (Lane ja Martin, 2012). Myös muut eliöt hyödyntävät elektronien bifurkaatiota, esimerkiksi fotosynteesin sytokromi b<sub>6</sub>f kompleksin ja respiraation sytokromi bc<sub>1</sub> kompleksin kinoneissa tapahtuu kyseistä reaktiota (Martin, 2011).

Elektronien bifurkaatio on voinut saada alkunsa alkaalisten venttiilien luontaisten protonigradianttien, FeS-mineraalien ja saostumatornien huokosten välisistä reaktioista (Lane ja Martin, 2012), ja sillä on voinut olla suuri merkitys elämän alkuperässä (Peters ja muut, 2016). Alunperin luontaista alkaalisten venttiilien huokosten gradienttia hyödyntävät eliöt ovat voineet kehittyä hyödyntämään yksinkertaisia epäorgaanisia FeS-katalyyttejä flaviinimolekyylillä bifurkaatiossa (Martin, 2011; Lane ja Martin, 2012). Elektronien bifurkaatio on voinut olla myös solujen membraanien kehittymisen seuraus (Lane ja Martin, 2012). Membraanin kehittyessä ionit ja protonit pääsivät huonommin solujen sisälle, jolloin venttiilien luontainen protonigradietti ei enää voinut tuottaa kaikkea niiden tarvitsemaansa energiaa. Membraanien uskotaan kehittyneen

asetogeeneilla ja metanogeeneillä erikseen, jonka takia osa asetogeenien ja metanogeenien elektronien bifurkaatioissa hyödynnetyistä proteiineista ja entsyymeistä ovat homologisia. Elektronien bifurkaatio on siis luultavimmin kehittynyt molemmissa eliöissä myös itsenäisesti (Lane ja Martin, 2012).

Elektronien bifurkaatio vaatii nykyisessä muodossaan komplekseja, monta alayksikköä omaavia entsyymejä. Nykyisillä eliöillä on myös useita mekanismeja, joilla estetään molempien vedyn elektronien siirtyminen eksergonista reaktiota kohti. Esimerkiksi entsyymien konformaatiomuutokset elektronia vastaanottaessa ja eri hapetus-pelkistysreaktioiden liittäminen bifurkaatioon vastaavat osittain oikeanlaisesta elektronien ylä- ja alavirtaan siirtymisestä. Bifurkaation tutkimus on kuitenkin vielä erittäin nuori ala ja vaatii paljon lisätutkimusta, jotta sen toimivuutta elämän alussa ilman monimutkaisia entsyymejä ja estomekanismeja voidaan arvioida luotettavasti (Peters ja muut, 2016).

## **5. Ensimmäiset elämänmuodot**

Millaisia ensimmäiset elämänmuodot ovat siis voineet olla mikäli niiden synty on saanut alkunsa alkaalisissa venttiileissä?

Alkaalisten venttiilien tarjoama luontainen pH- ja lämpötilagradientti saostumatornien huokosten sisä- ja ulko-osien välillä (Nitschke ja Russel, 2009; Martin ja muut, 2008; Martin ja Russel, 2003) on voinut toimia epäorgaanisena eristeenä muusta meren ympäristöstä. Venttiilien puskevasta nesteestä hydroidut FeS-huokokset kasvavat hydrotermisen paisumisen avulla. Sisältä alkaaliset huokokset ja hapokas merivesi niissä, on voinut edesauttaa osmoottisesti kasvavien protosolujen kehitystä. Itse huokokset kasvavat ja muokkautuvat greigiitti-mineraalin vallatessa huokokset ja auttavat eristämään kasvavat solut yhä enemmän ulkoisesta ympäristöstään (Russel ja muut, 1994). Näin epäorgaanisen eristyksen omaavat solut ovat kyenneet kehittymään ilman varsinaista membraania niin sanotusti abioottisesti vangittuina protosoluina, varsinaisten membraanien kehittyessä myöhemmin (Koonin ja Martin, 2005; Martin ja Russel, 2003; Lane ja Martin, 2012; Floroni ja muut, 2025). Arkkien ja bakteerien solukalvojen erot voivat selittyä jos ensimmäiset solut ovat kehittyneet ilman varsinaisia solukalvoja ja erikoistuneet vasta myöhemmin solujen vapautuessa epäorgaanisista FeS-huokosista (Martin ja Russel, 2003). Monien tutkimusten havaitsema biomolekyylien kerääntyminen veden hydrotermisen virtauksen avulla on voinut myös tuoda abioottisesti vangittujen

solujen kehitykseen ja replikaation vaatimat molekyylit (Martin ja muut, 2008; Martin ja Russel, 2003; Floroni ja muut, 2025).

Veden konvektio on luultavimmin siirtänyt geologisesti ja biologisesti muokattuja molekyylejä eteenpäin toisiin saostumatornien huokosiin. Venttiilien luontainen pH- ja lämpötilagradientti sekä katalyyttiset FeS- ja FeNiS-mineraalit toimivat energianlähteenä ja katalyytteinä biomolekyylien muokkaamiseen, energian tuotantoon ja kompartmentteina protosoluille (Russel ja muut, 1994; Martin ja muut, 2008; Martin ja Russel, 2003; Floroni ja muut, 2025).

Veden virtaus alkaalisten hydrotermisten venttiilien ulkopuolelta on tuonut paikalle liuenneita aineita ja hiilidioksidia. Olosuhteet ovat samankaltaisia kuin nykyisten autotrofisten solujen hiili- ja energiametaboliassa (Lane ja Martin, 2012). Asetogeenit ja metanogeenit hyödyntävät molemmat Wood-Ljungdahl -reaktiotietä hiilensidontaan ja elämän alussa ne ovat voineet hyödyntää venttiileissä serpentinisaaation vapauttamaa vetyä, ilman tarvetta kinoneille tai niiden analogeille (Martin, 2011). Ensimmäiset protosolut ovat siis voineet käyttää yksinkertaisempaa versiota kyseisestä reaktiotiestä energiantuotantoon ja hiilen lähteenä. Ensimmäiset solut kykenivät hyödyntämään elektronien bifurkaatiota joko heti tai vasta varsinaisten membraanien muodostuessa (Martin ja muut, 2008; Lane ja Martin, 2012). FeS- ja FeNiS-mineraalit ovat myös voineet kehittyä monimutkaisemmiksi katalyyteiksi ja ferredoksiineiksi alkaalisten venttiilien olosuhteissa protosolujen kehittyessä ja erikoistuessa.

Joistain alkaalisten venttiilien fossiileista on löydetty erilaisia hematiitti filamentteja, jotka ovat voineet saada alkunsa aikaisista mikrobeista (Dodd ja muut, 2017). Näiden epäorgaanisten saostumien fossiileista on todettu myös löytyneen mahdollisia merkkejä niiden abioottisen kompartmentalisaation luonteesta (Martin ja Russel, 2003). Hiili-isotooppien  $^{12}\text{C}$  ja  $^{13}\text{C}$  isotooppisen fragmentaation mukaan uskotaan autotrofian kehittyneen pian sen jälkeen, kun maasta tuli elinkelpoinen (Ragsdale ja Pierce, 2008). Isotoopit tukevat myös sitä, että nämä ensimmäiset protosolut hyödynsivät Wood-Ljungdahl reittiä (Martin ja muut, 2008; Ragsdale ja Pierce, 2008). Lajien polveutumishistorian, fylogeniikan, tutkimus tukee yhtäläillä autotrofisten eliöiden olleen ensimmäisiä eläviä olentoja maapallolla ja kemolitoautotrofiset alkuperät selittäisivät FeS- ja transitiometallien tärkeyttä metaboliassa (Maden, 1995). Wood-Ljungdahl -reittiä hyödyntävät eliöt ovat myös vedyn avulla hiilidioksidia pelkistäviä autotrofeja (Martin, 2011), joten on todennäköistä että ensimmäiset elämänmuodot ovat olleet autotrofisia.

Venttiilien suuret FeS- ja FeNiS-mineraalien määrät ja epäorgaaniset yhteneväisyydet orgaaniseen Wood-Ljungdahl -reittiin (Lane ja Martin, 2012) indikoivat protosolujen syntyä venttiileissä. Asetogeenien ja metanogeenien FeS-keskuksia sisältävät homologiset entsyymit (Lane ja Martin, 2012; Floroni ja muut, 2025) myös tukisivat elämän muodostumista korkean FeS-pitoisuuden alkaalisten venttiilien saostumatorneissa. Mikäli alkaaliset hydrotermiset venttiilit ovat toimineet elämän syntypaikkana, ensimmäiset solut ovat luultavimmin olleet huokosiin vangittuja, membraanittomia Wood-Ljungdahl -reittiä hyödyntäviä kemolitoautotrofeja.

## 6. Johtopäätökset

Alkaalisten venttiilien olosuhteet ovat suotuisat elämän synnylle niiden luontaisten pH- ja lämpötilagradienttien takia. Saostumatornien huokokset ovat voineet toimia epäorgaanisina membraaneina ensimmäisille soluille ja serpentinisaaatioreaktion tuottama vety ja meriveden sisältämä  $\text{HCO}_3^-$  ovat toimineet hiilen ja energian lähteenä. Kemolitoautotrofiset eliöt kuten asetogeenit ja metanogeenit ovat luultavimmin alkaneet yhteisestä abioottisesti vangitusta elämänmuodosta, joka selittäisi niiden membraanien eron ja Wood-Ljungdahl -reaktiotien entsyymien läheisen homologian. Geologiset, fylogeneettiset ja hiili-isotooppiin perustuvat tutkimukset myös tukevat autotrofista alkua ja Wood-Ljungdahl -reitin yksinkertaisuus tekee siitä mahdollisen protosolujen energian lähteen.

Elämän synty on kuitenkin erityisen monimutkainen tapahtumasarja, eikä kaikkien biomolekyylien ja synteesireittien mahdollisuutta alkaalisten hydrotermisten venttiilien olosuhteista ole ehditty tutkia. Tällä hetkellä alkaalisten venttiilien teoria ja sen yhteensopivuus RNA-maailmateoriaan kuitenkin tekee siitä vahvan kilpailijan elämän alkuperän selvityksessä.

## Lähteet

**ADDY PROSS. (2016). WHAT IS LIFE?: HOW CHEMISTRY BECOMES BIOLOGY. OXFORD UNIVERSITY PRESS.**

**ARNDT, N. T., & NISBET, E. G. (2012). PROCESSES ON THE YOUNG EARTH AND THE HABITATS OF EARLY LIFE. ANNUAL REVIEW OF EARTH AND PLANETARY SCIENCES, 40(1), 521–549. [HTTPS://DOI.ORG/10.1146/ANNUREV-EARTH-042711-105316](https://doi.org/10.1146/annurev-earth-042711-105316)**

**BAASKE, P., WEINERT, F. M., DUHR, S., LEMKE, K. H., RUSSELL, M. J., & BRAUN, D. (2007). EXTREME ACCUMULATION OF NUCLEOTIDES IN SIMULATED HYDROTHERMAL PORE SYSTEMS. PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 104(22), 9346–9351. [HTTPS://DOI.ORG/10.1073/PNAS.0609592104](https://doi.org/10.1073/pnas.0609592104)**

**BAROSS, J. A., & HOFFMAN, S. E. (1985). SUBMARINE HYDROTHERMAL VENTS AND ASSOCIATED GRADIENT ENVIRONMENTS AS SITES FOR THE ORIGIN AND EVOLUTION OF LIFE. ORIGINS OF LIFE AND EVOLUTION OF THE BIOSPHERE, 15(4), 327–345. [HTTPS://DOI.ORG/10.1007/BF01808177](https://doi.org/10.1007/bf01808177)**

**BELTHLE, K. S., & TÜYSÜZ, H. (2023). LINKING CATALYSIS IN BIOCHEMICAL AND GEOCHEMICAL CO<sub>2</sub> FIXATION AT THE EMERGENCE OF LIFE. CHEMCATCHEM (PRINT), 15(4). [HTTPS://DOI.ORG/10.1002/CCTC.202201462](https://doi.org/10.1002/cctc.202201462)**

**BENNER, S. A., BELL, E. A., BIONDI, E., BRASSER, R., CARELL, T., KIM, H., MOJZSIS, S. J., OMRAN, A., PASEK, M. A., & TRAIL, D. (2020). WHEN DID LIFE LIKELY EMERGE ON EARTH IN AN RNA-FIRST PROCESS? CHEMSYSTEMSCHEM, 2(2). [HTTPS://DOI.ORG/10.1002/SYST.201900035](https://doi.org/10.1002/syst.201900035)**

**COHEN, Z. D., TODD, Z. R., WOGAN, N., BLACK, R. A., KELLER, S. L., & CATLING, D. C. (2022). PLAUSIBLE SOURCES OF MEMBRANE-FORMING FATTY ACIDS ON THE EARLY EARTH: A REVIEW OF THE LITERATURE AND AN ESTIMATION OF AMOUNTS. ACS EARTH AND SPACE CHEMISTRY, 7(1), 11–27. [HTTPS://DOI.ORG/10.1021/ACSEARTHSPACECHEM.2C00168](https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00168)**

**DODD, M. S., PAPINEAU, D., GRENNE, T., SLACK, J. F., RITTNER, M., PIRAJNO, F., O'NEIL, J., & LITTLE, C. T. S. (2017). EVIDENCE FOR EARLY LIFE IN EARTH'S OLDEST HYDROTHERMAL VENT PRECIPITATES. NATURE, 543(7643), 60–64. [HTTPS://DOI.ORG/10.1038/NATURE21377](https://doi.org/10.1038/nature21377)**

**FLORONI, A., YEH MARTÍN, N., MATREUX, T., WEISE, L. I., MANSY, S. S., MUTSCHLER, H., MAST, C. B., & BRAUN, D. (2025). MEMBRANELESS PROTOCELL CONFINED BY A HEAT FLOW. NATURE PHYSICS, 21. [HTTPS://DOI.ORG/10.1038/S41567-025-02935-4](https://doi.org/10.1038/s41567-025-02935-4)**

**GIANNI, E., KWOK, S. L. Y., WAN, C. J. K., GOEIJ, K., CLIFTON, B. E., COLIZZI, E. S., ATTWATER, J., & HOLLIGER, P. (2026). A SMALL POLYMERASE RIBOZYME THAT CAN SYNTHESIZE ITSELF AND ITS COMPLEMENTARY STRAND. SCIENCE, 391(6789). [HTTPS://DOI.ORG/10.1126/SCIENCE.ADT2760](https://doi.org/10.1126/science.adt2760)**

- JASH, B., TREMMEL, P., JOVANOVIĆ, D., & RICHERT, C. (2021). SINGLE NUCLEOTIDE TRANSLATION WITHOUT RIBOSOMES. *NATURE CHEMISTRY*, 13(8), 751–757. [HTTPS://DOI.ORG/10.1038/S41557-021-00749-4](https://doi.org/10.1038/s41557-021-00749-4)
- JOYCE, G. F. (2002). THE ANTIQUITY OF RNA-BASED EVOLUTION. *NATURE*, 418(6894), 214–221. [HTTPS://DOI.ORG/10.1038/418214A](https://doi.org/10.1038/418214A)
- KELLEY, D. S., KARSON, J. A., FRÜH-GREEN, G. L., YOERGER, D. R., SHANK, T. M., BUTTERFIELD, D. A., HAYES, J. M., SCHRENK, M. O., OLSON, E. J., PROSKUROWSKI, G., JAKUBA, M., BRADLEY, A., LARSON, B., LUDWIG, K., GLICKSON, D., BUCKMAN, K., BRADLEY, A. S., BRAZELTON, W. J., ROE, K., ELEND, M. J., DELACOUR, A., BERNASCONI, S. M., LILLEY, M. D., BAROSS, J. A., SUMMONS, R. E., & SYLVA, S. P. (2005). A SERPENTINITE-HOSTED ECOSYSTEM: THE LOST CITY HYDROTHERMAL FIELD. *SCIENCE*, 307(5714), 1428–1434. [HTTPS://DOI.ORG/10.1126/SCIENCE.1102556](https://doi.org/10.1126/science.1102556)
- BELTHLE, A. S. & TÜYSÜZ, H. (2023). LINKING CATALYSIS IN BIOCHEMICAL AND GEOCHEMICAL CO<sub>2</sub> FIXATION AT THE EMERGENCE OF LIFE. *CHEMCATCHEM (PRINT)*, 15(4). [HTTPS://DOI.ORG/10.1002/CCTC.202201462](https://doi.org/10.1002/cctc.202201462)
- KITADAI, N., & MARUYAMA, S. (2018). ORIGINS OF BUILDING BLOCKS OF LIFE: A REVIEW. *GEOSCIENCE FRONTIERS*, 9(4), 1117–1153. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.GSF.2017.07.007](https://doi.org/10.1016/j.gsf.2017.07.007)
- KOONIN, E. V., & MARTIN, W. (2005). ON THE ORIGIN OF GENOMES AND CELLS WITHIN INORGANIC COMPARTMENTS. *TRENDS IN GENETICS*, 21(12), 647–654. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.TIG.2005.09.006](https://doi.org/10.1016/j.tig.2005.09.006)
- LAMBERT, C. N., OPUU, V., CALVANESE, F., PAVLINOVA, P., ZAMPONI, F., HAYDEN, E. J., WEIGT, M., SMERLAK, M., & NGHE, P. (2025). EXPLORING THE SPACE OF SELF-REPRODUCING RIBOZYMES USING GENERATIVE MODELS. *NATURE COMMUNICATIONS*, 16(1). [HTTPS://DOI.ORG/10.1038/S41467-025-63151-5](https://doi.org/10.1038/s41467-025-63151-5)
- LANE, N., & MARTIN, WILLIAM F. (2012). THE ORIGIN OF MEMBRANE BIOENERGETICS. *CELL*, 151(7), 1406–1416. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.CELL.2012.11.050](https://doi.org/10.1016/j.cell.2012.11.050)
- LINCOLN, T. A., & JOYCE, G. F. (2009). SELF-SUSTAINED REPLICATION OF AN RNA ENZYME. *SCIENCE*, 323(5918), 1229–1232. [HTTPS://DOI.ORG/10.1126/SCIENCE.1167856](https://doi.org/10.1126/science.1167856)
- LUDWIG, K. A., KELLEY, D. S., BUTTERFIELD, D. A., NELSON, B. K., & FRÜH-GREEN, G. (2006). FORMATION AND EVOLUTION OF CARBONATE CHIMNEYS AT THE LOST CITY HYDROTHERMAL FIELD. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, 70(14), 3625–3645. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.GCA.2006.04.016](https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.016)
- MADEN, B. (1995). NO SOUP FOR STARTERS? AUTOTROPHY AND THE ORIGINS OF METABOLISM. *TRENDS IN BIOCHEMICAL SCIENCES*, 20(9), 337–341. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/S0968-0004\(00\)89069-6](https://doi.org/10.1016/S0968-0004(00)89069-6)

- MARTIN, W. F. (2011). HYDROGEN, METALS, BIFURCATING ELECTRONS, AND PROTON GRADIENTS: THE EARLY EVOLUTION OF BIOLOGICAL ENERGY CONSERVATION. *FEBS LETTERS*, 586(5), 485–493. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.FEBSLET.2011.09.031](https://doi.org/10.1016/j.febslet.2011.09.031)
- MARTIN, W., BAROSS, J., KELLEY, D., & RUSSELL, M. J. (2008). HYDROTHERMAL VENTS AND THE ORIGIN OF LIFE. *NATURE REVIEWS MICROBIOLOGY*, 6(11), 805–814. [HTTPS://DOI.ORG/10.1038/NRMICRO1991](https://doi.org/10.1038/nrmicro1991)
- MARTIN, W., & RUSSELL, M. J. (2003). ON THE ORIGINS OF CELLS: A HYPOTHESIS FOR THE EVOLUTIONARY TRANSITIONS FROM ABIOTIC GEOCHEMISTRY TO CHEMOAUTOTROPHIC PROKARYOTES, AND FROM PROKARYOTES TO NUCLEATED CELLS. *PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON. SERIES B: BIOLOGICAL SCIENCES*, 358(1429), 59–85. [HTTPS://DOI.ORG/10.1098/RSTB.2002.1183](https://doi.org/10.1098/rstb.2002.1183)
- MAST, C. B., SCHINK, S., GERLAND, U., & BRAUN, D. (2013). ESCALATION OF POLYMERIZATION IN A THERMAL GRADIENT. *PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES*, 110(20), 8030–8035. [HTTPS://DOI.ORG/10.1073/PNAS.1303222110](https://doi.org/10.1073/pnas.1303222110)
- MILLER, S. L., & BADA, J. L. (1988). SUBMARINE HOT SPRINGS AND THE ORIGIN OF LIFE. *NATURE*, 334(6183), 609–611. [HTTPS://DOI.ORG/10.1038/334609A0](https://doi.org/10.1038/334609A0)
- MULKIDJANIAN, A. Y., BYCHKOV, A. Y., DIBROVA, D. V., GALPERIN, M. Y., & KOONIN, E. V. (2012). ORIGIN OF FIRST CELLS AT TERRESTRIAL, ANOXIC GEOTHERMAL FIELDS. *PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES*, 109(14), E821–E830. [HTTPS://DOI.ORG/10.1073/PNAS.1117774109](https://doi.org/10.1073/pnas.1117774109)
- NITSCHKE, W., & RUSSELL, M. J. (2009). HYDROTHERMAL FOCUSING OF CHEMICAL AND CHEMIOSMOTIC ENERGY, SUPPORTED BY DELIVERY OF CATALYTIC Fe, Ni, Mo/W, Co, S AND Se, FORCED LIFE TO EMERGE. *JOURNAL OF MOLECULAR EVOLUTION*, 69(5), 481–496. [HTTPS://DOI.ORG/10.1007/S00239-009-9289-3](https://doi.org/10.1007/s00239-009-9289-3)
- PETERS, J. W., MILLER, A., JONES, A. K., KING, P. W., & WW ADAMS, M. (2016). ELECTRON BIFURCATION. *CURRENT OPINION IN CHEMICAL BIOLOGY*, 31, 146–152. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.CBPA.2016.03.007](https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2016.03.007)
- RAGSDALE, S. W., & PIERCE, E. (2008). ACETOGENESIS AND THE WOOD–LJUNGDAHL PATHWAY OF CO<sub>2</sub> FIXATION. *BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA ACTA (BBA) - PROTEINS AND PROTEOMICS*, 1784(12), 1873–1898. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.BBAPAP.2008.08.012](https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2008.08.012)
- ROUT, S. K., WUNNAVA, S., KREPL, M., CASSONE, G., ŠPONER, J. E., MAST, C. B., POWNER, M. W., & BRAUN, D. (2025). AMINO ACIDS CATALYSE RNA FORMATION UNDER AMBIENT ALKALINE CONDITIONS. *NATURE COMMUNICATIONS*, 16(1). [HTTPS://DOI.ORG/10.1038/S41467-025-60359-3](https://doi.org/10.1038/s41467-025-60359-3)
- RUSSELL, M. J., DANIEL, R. M., HALL, A. J., & SHERRINGHAM, J. A. (1994). A HYDROTHERMALLY PRECIPITATED CATALYTIC IRON SULPHIDE MEMBRANE AS A FIRST STEP TOWARD

LIFE. *JOURNAL OF MOLECULAR EVOLUTION*, 39(3), 231–243.

[HTTPS://DOI.ORG/10.1007/BF00160147](https://doi.org/10.1007/BF00160147)

SALADINO, R., CRESTINI, C., PINO, S., COSTANZO, G., & DI MAURO, E. (2012). FORMAMIDE AND THE ORIGIN OF LIFE. *PHYSICS OF LIFE REVIEWS*, 9(1), 84–104.

[HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.PLREV.2011.12.002](https://doi.org/10.1016/j.plrev.2011.12.002)

SINGH, S. K., ZHU, C., LA JEUNESSE, J., FORTENBERRY, R. C., & KAISER, R. I. (2022). EXPERIMENTAL IDENTIFICATION OF AMINOMETHANOL (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)—THE KEY INTERMEDIATE IN THE STRECKER SYNTHESIS. *NATURE COMMUNICATIONS*, 13(1), 375.

[HTTPS://DOI.ORG/10.1038/S41467-022-27963-Z](https://doi.org/10.1038/s41467-022-27963-z)

TASHIRO, T., ISHIDA, A., HORI, M., IGISU, M., KOIKE, M., MÉJEAN, P., TAKAHATA, N., SANO, Y., & KOMIYA, T. (2017). EARLY TRACE OF LIFE FROM 3.95 GA SEDIMENTARY ROCKS IN LABRADOR, CANADA. *NATURE*, 549(7673), 516–518.

[HTTPS://DOI.ORG/10.1038/NATURE24019](https://doi.org/10.1038/NATURE24019)