



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA**

**ESTABILIDAD DEL ÁCIDO ACÉTICO EN CONDICIONES DE ALTAS
TEMPERATURAS Y DOSIS DE RADIACIÓN. IMPORTANCIA EN ESTUDIOS DE
QUÍMICA PREBIÓTICA**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

P R E S E N T A:

LUCÍA ADRIANA GONZÁLEZ LÓPEZ

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MARÍA COLÍN GARCÍA (Instituto de Geología, UNAM)

COMITÉ TUTOR:

Dra. Alicia Negrón Mendoza (Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM)

Dr. Fernando Ortega Gutiérrez (Instituto de Geología, UNAM)

Dr. Arturo Carlos Becerra Bracho (Facultad de Ciencias, UNAM)

Dr. Alejandro Heredia Barbero (Instituto de Ciencia Nucleares, UNAM)

**MÉXICO, D. F. CIUDAD UNIVERSITARIA
ENERO 2016**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de ser parte de esta extraordinaria institución.

Al Departamento de Química del Instituto de Ciencias Nucleares, por las facilidades en el desarrollo del trabajo, y ser siempre cálidos conmigo.

Al Laboratorio de Química de Radiaciones del Instituto de Ciencias Nucleares, en donde he aprendido a hacer ciencia con el apoyo de gente extraordinaria.

A la Dra. María Colín García por trabajar conmigo, por sus consejos, su apoyo, su tiempo, por compartir sus experiencias, por transmitirme conocimiento invaluable, por su dirección y guía profesional, por permitirme aprender con ella y por supuesto por su preciada amistad.

A la Dra. Alicia Negrón Mendoza por su disposición, su tiempo, por estar siempre pendiente, por sus consejos, sus conocimientos, por el apoyo, por la motivación que me inspira para seguir un rumbo y por tener el honor de trabajar con ella y ofrecerme su valiosa amistad.

A la QFB. Claudia Camargo Raya, por su tiempo, por involucrarse en la investigación, por estar siempre dispuesta a ayudar y facilitar el trabajo, por sus consejos, su solidaridad y contar con su invaluable amistad.

Al Dr. Sergio Ramos Bernal por hacerme reflexionar cada paso que doy en la ciencia y en la vida, por sus consejos, por su sentido del humor, por compartir el desarrollo de mi trabajo y por su sincera amistad.

Al Dr. Alejandro Heredia Barbero, por sus consejos, su tiempo para apoyarme en la realización de los modelos computacionales, por sus consejos para buscar nuevos horizontes, por su interés y apoyo en la investigación, y por su valiosa amistad.

Al M. en C. Jorge Armando Cruz Castañeda, por su paciencia, su disposición para trabajar conmigo y apoyarme en el desarrollo del trabajo, por su tiempo, compartir conmigo sus experiencias, conocimiento y su preciada amistad.

A la M. en C. Adriana Leticia Meléndez López, por su disposición, su paciencia, su tiempo, sus consejos, su apoyo en todo momento, por compartir sus experiencias y conocimiento, permitirme aprender con ella y ofrecerme su amistad.

A la M. en C. Anayelly López Islas, por su apoyo en los análisis estadísticos y en la preparación de muestras con el mineral más fino, por su disposición, su tiempo, solidaridad, apoyo y su amistad.

A la Dra. Alicia Negrón, Dr. Fernando Ortega Gutiérrez, Dr. Arturo Carlos Becerra Bracho y al Dr. Alejandro Heredia, por aceptar ser parte del comité revisor, por sus comentarios tan acertados y enriquecedores, su interés, su tiempo y sus consejos en la investigación.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Química de Radiaciones, por su valiosa amistad y poder tener el privilegio de compartir y aprender con ustedes.

Al Ing. Carlos Linares López por su valioso apoyo en los análisis microscópicos, por su interés en el desarrollo del trabajo, por compartir sus conocimientos y por ofrecerme su amistad.

A la M. en C. Sonia Ángeles García, por su apoyo y facilidades en la preparación de muestras, por sus consejos e interés en la realización de la investigación.

A la M. en C. Margarita Reyes Salas por su apoyo en la realización de los análisis microscópicos, por sus consejos e interés en el desarrollo del trabajo.

Al M. en C. Benjamín Leal Acevedo, por su apoyo en la irradiación de muestras.

Al Fis. Francisco García Flores por su valioso apoyo en la irradiación de muestras y su interés en la realización del trabajo.

Al M. en C. Jaime Díaz Ortega por su tiempo y apoyo en la preparación de muestras analizadas y por sus valiosos consejos.

A la Dra. Guadalupe Cordero Tercero, por motivarme e interesarme en el estudio de las ciencias espaciales, por su apoyo desde antes de iniciar la maestría, por sus consejos, su interés y su amistad.

Al Dr. Héctor Durand Manterola, por motivarme a proponer investigaciones nuevas, por su apoyo y su interés en la investigación y por su amistad.

A la Dra. Karina Elizabeth Cervantes de la Cruz, por sus consejos, apoyo e interés en el desarrollo de la investigación.

Al Dr. Antoni Camprubí Cano, por sus comentarios y recomendaciones para mejorar la investigación.

Al Dr. Jorge Gama Castro, por su interés, consejos y apoyo desde que inicié la maestría.

A la M. en C. Iris Suárez Quijada por su apoyo en la realización de los experimentos.

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo por compartirme sus experiencias, y por su solidaridad a lo largo del trabajo.

A la Dra. Isabel Gamboa de Buen, por su interés y comentarios en la realización del trabajo.

Al posgrado en Ciencias de la Tierra y al Instituto de Geología por el apoyo, las facilidades y la confianza en el desarrollo de esta investigación.

A *CONACyT* por la beca número 367929 que me fue otorgada.

DEDICATORIA

A Leo, Lupita y Jorge, por escuchar mis sueños y motivarme a realizarlos, por todos los pasos que he dado y siempre estar cerca en claros y oscuros, por festejar mis logros e impulsarme a conseguir nuevos objetivos. Gracias por todo el amor que me han dado, por confiar en mi y apoyarme incondicionalmente papás y hermano, este sueño realizado es para ustedes, con todo mi amor. Gracias por las alas y el polvo mágico que me ha hecho volar.

A mis abuelitas, María Luisa y Margarita porque siempre están conmigo en todos los proyectos, por ser una motivación para seguir adelante y hacerme fuerte en momentos de debilidad. Gracias por ser piezas esenciales en mi mundo. Con todo mi respeto y amor para ustedes.

A Miguel Sánchez Rojas, por acompañarme en este camino y creer que puedo lograr cualquier cosa, por la energía que me haces sentir cada día y cada noche, por contemplar juntos, lunas y astros deslumbrantes, por la música y la ciencia que nos hace cómplices, por invitarme a tocar las estrellas juntos y ser una maravillosa inspiración en mi vida. Te amo.

A Mary Colín y a la doctora Alicia, por la confianza que me han brindado y creer en mi, por compartir su amor por la ciencia y acrecentar el mío, por la inspiración y ejemplo que me dan como científicas y excelentes personas, es un orgullo trabajar con ustedes. Gracias por enseñarme a ver el universo desde ángulos fantásticos.

CONTENIDO

	Página
Contenido	iv
Índice de tablas	viii
Índice de figuras	ix
RESUMEN	xii
SUMMARY	xiv
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	
1. 1. Evolución química y química prebiótica	1
1. 2. La Tierra primitiva	2
1.2.1. <i>Atmósfera y océanos primitivos</i>	3
1.3. Fuentes de energía disponibles	4
1.3.1. <i>Radiación ionizante</i>	5
1.3.2. <i>Energía térmica</i>	8
1.4. Principales hipótesis sobre origen de la vida	9
1.5. Manantiales hidrotermales	10
1.5.1. <i>Manantiales hidrotermales negros (Black smokers)</i>	10
1.5.2. <i>Manantiales hidrotermales alcalinos: Modelo Lost City como ambiente</i> <i>prebiótico</i>	11
1.5.3. <i>Serpentinización en los manantiales blancos</i>	12
1.5.4. <i>Ambientes hidrotermales y el origen químico de la vida</i>	14
1.5.5. <i>Experimentos relacionados con manantiales hidrotermales y síntesis</i> <i>prebiótica</i>	15
1.6. Superficies minerales y su papel en la química prebiótica	18
1.6.1. <i>Olivino</i>	20

	Página
1. 7. Moléculas de interés prebiótico	22
1. 7. 1. <i>Importancia del ácido acético en estudios prebióticos</i>	23
1. 8 Planteamiento del problema	25
1. 8. 1. <i>Hipótesis</i>	26
1. 9. Objetivos	26
1. 9. 1. <i>Objetivo General</i>	26
1. 9. 2. <i>Objetivos Particulares</i>	26
CAPÍTULO II	27
MATERIALES Y MÉTODOS	
2. 1. Limpieza de material de vidrio	27
2. 2. Limpieza de minerales	28
2. 3. Caracterización de minerales	28
2.3.1. <i>Preparación de muestra</i>	29
2.3.2. <i>Olivino para EDS</i>	29
2.3.3. <i>Olivino para WDS</i>	30
2. 4. Procedimientos	31
2.4.1. <i>Producción de agua tridestilada</i>	31
2.4.2. <i>Preparación de las disoluciones</i>	32
2.4.3. <i>Preparación de muestras sin olivino para irradiar</i>	32
2.4.4. <i>Preparación de muestras con olivino para irradiar</i>	33
2.4.5. <i>Preparación de muestras para termólisis</i>	33
2.4.6. <i>Preparación de muestras para adsorción</i>	34
2. 5. Irradiación	34
2. 6. Termólisis	36
2. 7. Análisis de muestras	37
2.7.1. <i>Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas</i>	37
2.7.2. <i>Preparación de ésteres</i>	38
2. 8. Pruebas de adsorción	38

	Página
2. 9. Modelos computacionales	40
CAPÍTULO III	43
RESULTADOS	
3. 1. Caracterización de minerales	43
3.1.1. <i>Análisis EDS</i>	43
3.1.2. <i>Análisis WDS</i>	44
3. 2. Radiólisis	46
3. 2. 1. <i>Identificación de productos</i>	49
3. 3. Termólisis	51
3. 4. Adsorciones	52
3. 5. Modelación computacional	55
CAPÍTULO IV	60
DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y PERSPECTIVAS	
4. 1. Radiólisis	60
4.1.1. <i>Descomposición del ácido acético</i>	60
4.1.2. <i>Análisis estadístico</i>	61
4.1.3. <i>Identificación de productos</i>	62
4.1.4. <i>Formación de acetaldehído</i>	67
4.2. Termólisis	68
4. 3. Adsorciones	69
4.3.1. <i>Experimento con montmorillonita de sodio</i>	69
4.3.2. <i>Experimentos con olivino</i>	70
4. 4. Importancia del olivino en los sistemas experimentales	72
4. 5. Modelos computacionales	73
4. 6. Relevancia del trabajo experimental	74

	Página
CAPÍTULO V	75
CONCLUSIONES	
REFERENCIAS	77
APÉNDICE	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. <i>Dosis anual estimada en Gray (Gy), hace 3,800 Ma en la corteza terrestre.</i>	6
Tabla 2. <i>Energía producida por los principales radioisótopos hace 4,000 Ma en la Tierra primitiva.</i>	7
Tabla 3. <i>Minerales del grupo del olivino.</i>	21
Tabla 4. <i>Dosis para irradiación de muestras (primer experimento).</i>	35
Tabla 5. <i>Dosis para irradiación de muestras con gradiente de tamaños (segundo experimento).</i>	36
Tabla 6. <i>Experimentos de adsorción de ácido acético en olivino, muestras con diferentes tamaños de grano de mineral.</i>	38
Tabla 7. <i>Experimentos para adsorción de muestras con montmorillonita de sodio.</i>	39
Tabla 8. <i>Métodos para los modelos moleculares.</i>	40
Tabla 9. <i>Análisis elemental de los estándares y muestras analizadas.</i>	46
Tabla 10. <i>Interpretación de los valores de P (estadísticos) para identificar las diferencias entre el sistema con mineral y sin mineral</i>	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. <i>Manantial hidrotermal alcalino. Modelo Lost City.</i>	13
Figura 2. <i>Iones más importantes formados por la serpentización</i>	14
Figura 3. <i>Forsterita en un fragmento de basalto</i>	20
Figura 4. <i>Molécula de acetyl-Co A.</i>	24
Figura 5. <i>Molécula de ácido acético.</i>	24
Figura 6. <i>Mufla para hornear material de vidrio</i>	27
Figura 7. <i>(a) Olivinos de 4 mm, (b) molienda de olivino en un mortero de agata</i>	28
Figura 8. <i>Proceso de preparación de muestras para análisis EDS. (a) selección de los fragmentos en el microscopio estereoscópico, (b) plancha de recubrimiento de muestras</i>	29
Figura 9. <i>Equipo para el recubrimiento de muestras con grafito</i>	30
Figura 10. <i>Acrílicos con muestras de olivina para análisis WDS</i>	31
Figura 11. <i>Sistema de destilación de agua.</i>	32
Figura 12. <i>(a) Muestra en línea de vacío, (b) sistema de calentamiento</i>	34
Figura 13. <i>(a) Fuente de ⁶⁰Co del ICN, (b) estructura de aluminio (flecha), donde se colocan las muestras que se irradian</i>	35
Figura 14. <i>Sistema de calentamiento</i>	37
Figura 15. <i>Experimentos de adsorción</i>	39
Figura 16. <i>Fotomicrografías de fragmentos de olivino tomados en la microsonda</i>	43
Figura 17. <i>Análisis EDS. Se muestra el contenido elemental de los olivinos en cuentas por keV</i>	44

Figura	Página
Figura 18. <i>Análisis cuantitativo promedio (WDS) de olivino</i>	45
Figura 19. <i>Descomposición por efecto de la radiación del ácido acético en solución y en presencia de olivino</i>	47
Figura 20. <i>Estructura química del acetaldehído</i>	48
Figura 21 . <i>Espectro de masas del acetaldehído, (b) molécula de acetaldehído..</i>	49
Figura 22. <i>Estructura cristalina de la forsterita</i>	49
Figura 23. <i>Cromatografía de gases de los productos identificados por irradiación del ácido acético (38.54 kGy)</i>	50
Figura 24. <i>Espectro de fragmentación del éster dimetil succinato en una muestra irradiada (19.2 kGy), molécula de dimetil succinato</i>	51
Figura 25. <i>Descomposición del ácido acético por efecto del tiempo de calentamiento a temperatura constante (95 °C)</i>	51
Figura 26. <i>Adsorción del ácido acético en olivina (pH=12);comportamiento con tres tamaños de grano</i>	53
Figura 27. <i>Comparación de la adsorción del ácido acético en granos de olivino de 34 μm a dos diferentes pHs</i>	53
Figura 28. <i>Adsorción de ácido acético (pH 3.5) y acetato de sodio (pH 12) en montmorillonita de sodio.</i>	54
Figura 29. <i>Celda unidad de la forsterita</i>	55
Figura 30. <i>Energía de interacción de moléculas de ácido acético con una celda unidad de forsterita, método MM+</i>	55
Figura 31. <i>Energía de interacción de moléculas de ácido acético libre y en presencia de un fragmento de forsterita, método PM3</i>	56
Figura 32. <i>Entalpía de moléculas de ácido acético con una celda unidad de forsterita, método PM3</i>	56

Figura	Página
Figura 33. <i>Energía de interacción de sistemas irradiados con moléculas de ácido acético y una celda unidad de forsterita, método PM3</i>	57
Figura 34. <i>Entalpía de sistemas irradiados con moléculas de ácido acético y una celda unidad de forsterita, método PM3</i>	58
Figura 35. <i>Energía de interacción de moléculas de acetato de sodio y una celda unidad de forsterita, método MM+</i>	58
Figura 36. <i>Potencial termodinámico de moléculas de ácido acético con una celda unidad de lizardita, método MM+</i>	59
Figura 37. <i>Análisis de varianza</i>	61
Figura 38. <i>Principales productos de la radiólisis del ácido acético</i>	63
Figura 39 <i>Mecanismo de reacción para la formación de acetaldehído</i>	68
Figura 40. <i>Interacción del ácido acético con la molécula de agua</i>	70
Figura 41. <i>Adsorción de ácido acético (pH ácido) en forsterita</i>	71
Figura 42. <i>Adsorción de acetato de sodio (pH básico) en forsterita</i>	72

RESUMEN

Las condiciones precisas en las que se originó la vida aún son una incógnita. Sin embargo, se ha propuesto que la síntesis molecular pudo ocurrir en sitios similares a los manantiales hidrotermales actuales. En estos ambientes, las condiciones (temperatura, presión y la presencia de superficies minerales) pudieron permitir que ocurrieran reacciones químicas capaces de formar moléculas orgánicas más complejas. Los modelos propuestos sobre la transición de la materia inorgánica a la orgánica, indican que la acción de la energía fue indispensable. La energía ionizante pudo haber sido muy importante en la Tierra primitiva puesto que era más abundante que en la actualidad. Así mismo, la energía térmica, la fuente más común en los sistemas hidrotermales, es capaz de inducir cambios importantes en la materia.

Tomando en cuenta la importancia del medio hidrotermal y dos de sus principales fuentes de energía, en esta investigación se experimentó con un sistema en donde la radiación gamma y la temperatura (de forma independiente) interactuaron con una molécula orgánica y un mineral. El objetivo fue determinar cómo afecta la superficie sólida en la descomposición del compuesto orgánico, en presencia de diferentes fuentes de energía, y en general evaluar el posible papel de los ambientes hidrotermales en los procesos prebióticos.

Se escogió el olivino por ser un mineral muy antiguo y ampliamente distribuido en la Tierra. El ácido acético se seleccionó por ser un producto comunmente formado en experimentos prebióticos, además ha sido detectado en el espacio interestelar y es importante en el metabolismo actual de muchos organismos.

Los resultados indican que el ácido acético se descompone al aumentar la dosis de radiación y el tiempo de calentamiento. En las muestras irradiadas con el sólido, se notó resistencia a la descomposición, con respecto a lo observado en los experimentos sin mineral; en el experimento de calentamiento se presentó un comportamiento muy similar. Los mecanismos de reacción que ocurren tanto en la termólisis como en la radiólisis son esencialmente los mismos. Las moléculas producidas por efecto de la radiólisis y la termólisis, son entre otras, el ácido succínico (de importancia biológica) y el ácido tricarbálico.

Para conocer la interacción entre el ácido acético y el olivino se realizaron experimentos de adsorción, modificando el tamaño del mineral y el pH de la solución. Los resultados indican que el ácido acético en condiciones de pH alcalino, se adsorbe más al mineral, y que la adsorción aumenta conforme el tamaño de partícula disminuye; con pH ácido no hay adsorción, independientemente del tamaño de grano. Finalmente, se realizaron modelos de química computacional para conocer los posibles fenómenos a escala molecular de nuestros resultados experimentales.

Con este panorama, podemos concluir que las fuentes de energía estudiadas (presentes en los sistemas hidrotermales) son capaces de inducir cambios químicos en el sistema experimental. Este estudio es innovador puesto que son pocos los experimentos en el campo de la química prebiótica en los que se usa más de una fuente de energía para inducir reacciones químicas. Se determinó que la presencia del mineral afecta la tasa de descomposición del ácido orgánico y se logró constatar la formación de ácidos carboxílicos más complicados. Los mecanismos exactos de formación no pudieron ser determinados, pues se requiere de estudios más detallados. Sin embargo, se puede concluir que es posible que reacciones de este tipo hayan impulsado la formación de materia orgánica más compleja en la Tierra primitiva.

Palabras clave: Química prebiótica, manantiales hidrotermales, ácido acético, olivino, radiación gamma, temperatura.

SUMMARY

The precise conditions under which life originated are still unknown. However, it is proposed that the molecular synthesis could have occurred in conditions similar to those present on hydrothermal vents. In these environments, the conditions (temperature, pressure and the presence of mineral surfaces) allowed the chemical reactions to form more complex organic molecules. The proposed models on the transition from inorganic to organic matter suggest that the action of energy was indispensable. Ionizing energy could have been very important in the early Earth as it was more abundant than today. Also, the thermal energy, the most common source in hydrothermal systems, is able to induce significant changes in matter.

Taking into account the importance of hydrothermal vents and two of its main energy sources, in this research an experimental approach was intended. It consisted of a system where gamma radiation and temperature (independently) interacted with an organic molecule and a mineral. The objective was to determine the possible effect of the solid surface in the decomposition of the organic compound, and in presence of different energy sources, and generally evaluate the role of hydrothermal environments in prebiotic processes.

Olivine was chosen because it is a very old and widely distributed mineral on Earth. Acetic acid was selected as it is a common product in prebiotic experiments, it has also been detected in interstellar space, and it is important in the metabolism of many organisms.

The results indicate that the acetic acid decomposed by increasing the radiation dose, and the time of heating. In the irradiated samples in the presence of a mineral a resistance to decomposition was noted, relative to that observed in experiments without the solid; in the heating experiment a similar behavior was observed. The reaction mechanisms in both, thermolysis and radiolysis, are essentially the same. Molecules produced by radiolysis and thermolysis, are among others, succinic acid (biologically important) and tricarballilic acid.

To understand the interaction between the acetic acid and olivine, adsorption experiments were carried out, changing the size of the mineral grain and the pH of the solution. The results indicate that acetic acid is adsorbed in olivine preferably in alkaline

pH, and that its adsorption increases as the particle size decreases; there is no adsorption at acidic pH, regardless of grain size. Finally, computational chemistry models were performed to identify possible molecular scale phenomena of our experimental results.

With this outlook, we can conclude that the energy sources studied (found in hydrothermal systems) are able to induce chemical changes in the studied system. This study is innovative because few experiments in field of prebiotic chemistry experiments are carried out with more than one energy source to induce chemical reactions. It was determined that the presence of the mineral affects the rate of decomposition of the organic acid, and it was possible to confirm the formation of more complex carboxylic acids. The exact mechanisms of formation could not be determined, because it requires more detailed studies. However, it can be concluded that it is possible that such reactions could have driven the formation of more complex organic matter on the early Earth.

Keywords: prebiotic chemistry, hydrothermal vents, acetic acid, olivine, gamma radiation, temperature.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Las condiciones ambientales en que se originó la vida, no se conocen con exactitud. Sin embargo, se ha especulado que uno de los escenarios en que se pudo dar la síntesis molecular fue en sitios con características similares a lo que hoy conocemos como manantiales hidrotermales.

A pesar de que es a la atmósfera y a los océanos a quienes se les ha atribuido desde hace mucho el papel protagónico en el origen de la vida, se está descubriendo que las rocas y los minerales también jugaron un papel decisivo en las reacciones químicas básicas para el surgimiento de la vida. Las moléculas con esqueleto de carbono, una vez formadas, necesitan protección y ayuda para aumentar su complejidad; por ello, se propone que los minerales pudieron cumplir funciones importantes como accesorios pasivos o agentes activos en las reacciones químicas que precedieron a la vida. Por un lado, pequeños compartimentos dentro de la estructura mineral pudieron hospedar moléculas simples, mientras que las superficies de los minerales pudieron ser el andamio donde estas moléculas se ensamblaron y aumentaron su complejidad. Además de servir como refugio y sostén, las caras cristalinas de ciertos minerales son capaces de escoger activamente determinadas moléculas (Hazen, 2001). De manera particular, el olivino, uno de los minerales silicatados más abundantes en la Tierra, pudo haber contribuido a promover reacciones prebióticas (Colín-García *et al.*, 2011).

1. 1. Evolución química y química prebiótica

El proceso postulado para explicar la aparición de la vida sobre la Tierra, es conocido como evolución química; este término connota los eventos físicos y químicos que hicieron posible la formación de moléculas orgánicas a partir de moléculas inorgánicas. En la discusión sobre la evolución química surge un gran número de preguntas sobre el ambiente existente en las primeras etapas de formación de la Tierra, la naturaleza de la atmósfera imperante, la cantidad de energía disponible para las síntesis orgánicas, la temperatura, la escala de

tiempo, el pH de los océanos, por mencionar algunas (Lazcano, 2004). Aunque existe mucha especulación y las respuestas exactas aún son desconocidas, hay evidencias provenientes de muy diversas disciplinas que nos presentan un panorama general sobre las condiciones bajo las cuales estas síntesis tuvieron lugar. Después del origen de la vida, la evolución química probablemente decreció rápidamente, debido a que los compuestos producidos abióticamente fueron consumidos por los primeros organismos. Uno de los puntos más importantes en la investigación en el campo de la evolución química, concierne a la naturaleza de la atmósfera primitiva, la cual proporcionó una buena parte de la materia prima para la síntesis química (Negrón, 1980).

El ambiente prebiótico requirió la conjunción de muchos factores capaces de promover la síntesis química. Así, para la formación de monómeros, la disposición de elementos químicos, una fuente de energía y la presencia de catalizadores, son indispensables. En tal caso, se ha discutido sobre si el almacenamiento y la acumulación molecular fueron factores importantes en la síntesis prebiótica, ya que no existen evidencias claras que nos indiquen la abundancia necesaria para formar una macromolécula, ni el tiempo que tomó en formarse. Es difícil estimar el grado de autoorganización de los precursores bióticos (como las moléculas) ya que la secuencia de pasos aún es desconocida (Pascal *et al.*, 2006).

1. 2. La Tierra primitiva

La Tierra se formó hace aproximadamente 4,500 millones de años (Ma), sin embargo, nuestro planeta no contiene ninguna evidencia geológica significativa que remonte a los primeros 500 Ma de su historia y que además pueda informarnos sobre las condiciones que reinaban en aquellos tiempos. Sin embargo, se sabe que la Luna tuvo un origen común con la Tierra y por ello ha recibido mucha atención. Diversas investigaciones indican que la superficie de la Luna posee una geología antigua, y durante los últimos 3,000 Ma apenas se han producido unos cuantos procesos a gran escala que hayan podido alterar el aspecto que ofrecía durante aquella época temprana. Por tales motivos, y debido a que la Luna ya orbitaba alrededor de la Tierra desde sus primeros años, se puede inferir que la Tierra padeció una lluvia de objetos de impacto similar a la que sufrió la Luna (Gómez y Pantoja, 2003).

Más aún, la Tierra es más masiva que la Luna y su fuerza gravitatoria actúa con mayor eficacia al atraer asteroides hacia ella. La media del número de impactos contra la

Luna, y presumiblemente también contra la Tierra, no experimentó un descenso considerable hasta el periodo comprendido entre 4,000 y 3,800 Ma atrás. Estos impactos debieron alterar en gran medida las condiciones en la superficie y sin duda influyeron en la posibilidad de que surgiera la vida. El efecto climático más importante de estos impactos gigantes, pudo ser el calentamiento de la superficie terrestre, con la consiguiente evaporación total de los océanos y la destrucción de cualquier presencia de vida. Por tanto, los impactos que golpearon la Tierra primitiva crearon unas condiciones en las que la vida no podría continuar existiendo, ni siquiera en el caso de que ya se hubiera desarrollado (Jakosky, 1999).

Desde su nacimiento y hasta que el gran bombardeo pesado tardío llegó a su fin (hace ~ 3,900 Ma), la Tierra sufrió constantemente un proceso de diferenciación que implicó la reorganización interna de núcleo, manto y protocorteza. Como consecuencia de los impactos, la temperatura de la Tierra era tan alta que algunas zonas estaban fundidas parcial o totalmente. El manto de la Tierra se formó con abundantes niveles de silicio, níquel y cobalto los cuales se encontraban en equilibrio con la aleación de hierro y silicato en condiciones semejantes a las esperadas de un océano de magma profundo (Walter & Trønnes, 2004). Los análisis geoquímicos e isotópicos, así como los modelos teóricos y físicos han aportado información que permite esbozar una aproximación de lo que sucedió en el planeta primitivo (Ryder *et al.*, 2000).

1.2.1. Atmósfera y océanos primitivos

Los cambios en la atmósfera y en los océanos están íntimamente ligados tanto a los cambios geofísicos en la Tierra, como a la evolución de la vida. Se calcula que la primera atmósfera y los primeros océanos aparecieron hace 4,500 Ma, poco tiempo después de que la Tierra y la Luna completaran su fase de formación; este proceso fue consecuencia de la emisión de gases volcánicos, como el CO₂, los cuales fueron conformando una atmósfera alrededor de una Tierra joven (Gómez y Pantoja, 2003). Un aspecto relevante es el hecho de que la conformación de la atmósfera permitió que los gases de efecto invernadero mantuvieran caliente el planeta. El efecto invernadero fue clave para que la superficie terrestre conservara las condiciones necesarias para el proceso de síntesis bioquímica (Esperante, 2008). Por otro lado, la corteza se comenzó a solidificar y enfriar provocando la condensación del agua, formando los primeros lagos. De esta manera, la interacción del agua, el calor y las rocas, establecieron las condiciones propicias para el surgimiento de la vida (Mojzsis, 2011).

Uno de los experimentos más famosos en biología es el realizado por Miller y Urey en 1953, basado en la hipótesis de Oparin. En esta experiencia, la acción de una descarga eléctrica en las mezclas de gases reducidos presentes en la atmósfera primitiva, tales como H₂O, CH₄ y NH₃, resultó en la producción de varios compuestos orgánicos biológicamente importantes, como los aminoácidos. Sin embargo, las condiciones que albergaba la Tierra hace 4,000 Ma son inciertas; algunos modelos sugieren que la atmósfera no era reductora y que contenía predominantemente N₂ y CO₂ (Pross, 2004). En consecuencia, algunos investigadores consideran que la composición atmosférica usada en el experimento de Miller-Urey, no es plausible o sugieren que las condiciones reductoras existieron solo en regiones localizadas tales como volcanes y manantiales hidrotermales (Cleaves, *et al.*, 2008), lo cual apunta una mayor probabilidad de una atmósfera con condiciones neutras. La composición mineral de las rocas ígneas y sedimentarias más antiguas, denotan que éstas fueron depositadas en ausencia de oxígeno libre. Por medio de un estudio isotópico en sulfuros y sulfatos de rocas precámbricas sedimentarias con edad estimada de 2,500 Ma, se determinó que el contenido de O₂ de la atmósfera Arqueana era generalmente inferior a 10⁻⁵ na (niveles de partículas atmosféricas), respecto al valor atmosférico actual (Holland, 2006). Aunque estas evidencias favorecen el criterio de una atmósfera no oxidante, no son concluyentes (Negrón, 1980).

Un modelo reciente de la evolución de la atmósfera apoya la idea de que el escape de hidrógeno pudo haber sido mucho más lento de lo que se especulaba (Esperante, 2008); promoviendo así, la interacción carbono-hidrógeno y en consecuencia la materia orgánica producida en la Tierra debió haber sido suficiente para comenzar el proceso de evolución química. Entre las principales moléculas bioorgánicas que se formaron debieron estar algunos aldehídos y el ácido cianhídrico; dichas moléculas se han sometido a experimentos simulando las condiciones prebióticas para observar su comportamiento como constructores de moléculas más complicadas, tales como aminoácidos, bases nitrogenadas y azúcares. Sin embargo, resulta complejo describir el escenario en donde se desarrollaron los eventos de la evolución prebiótica (Pascal *et al.*, 2006).

1.3. Fuentes de energía disponibles

Todos los modelos sobre la transición de los compuestos químicos a la primera forma de vida, concuerdan en que un requisito para que se dé dicho proceso es que exista una fuente de energía. Entre las principales fuentes relevantes para el proceso se encuentran: la radiación ultravioleta, las descargas eléctricas, la energía química [resultado de la síntesis de piritita

(FeS₂) y la generación de hidrógeno molecular (H₂) ó la radiación ionizante, entre otras. La radiación ultravioleta y las descargas eléctricas, aluden que los primeros organismos fueron heterótrofos fermentadores, mientras que las teorías que involucran la síntesis de piritita y el H₂, supone que los primeros organismos fueron autótrofos, es decir que eran capaces de obtener su propia energía del carbono. La reacción de síntesis de piritita es una reacción que libera energía, la cual está vinculada al retrociclo del ácido cítrico; mientras que el H₂ fue la principal fuente de energía biológica relacionada con la vía de la acetil-CoA (Martin, 2012).

1.3.1. Radiación ionizante

Si bien se ha descubierto que todas las fuentes de energía son potencialmente capaces de desencadenar la formación de especies químicas reactivas que dieron lugar a procesos prebióticos, la energía ionizante se destaca por haber jugado un papel muy importante en la Tierra primitiva. Las estimaciones indican que la energía ionizante era mucho más abundante de lo que es ahora, se calculó un total de energía eficaz de 3×10^{18} J/año en una profundidad de 1 km hace 4,000 Ma (Garzón y Garzón, 2001); se ha determinado que la intensidad de la energía ionizante era mayor de lo que es ahora, debido principalmente a que la cantidad de agua que cubría el planeta era mayor que en la actualidad (dadas las características conductoras del agua, la dispersión de energía era favorecida) (Draganić *et al.*, 1993). La procedencia de la radiación ionizante es diversa, ésta podría ser el producto del decaimiento de elementos radiactivos o podría provenir del espacio (en forma de rayos cósmicos), En la Tierra primigenia estaban representados todos los tipos de radiaciones ionizantes de diferentes tipos de partícula y con distinto poder de penetración, expresadas por su valor LET (transferencia lineal de energía, por sus siglas en inglés).

La acción de la radiación puede ser directa, al actuar sobre las moléculas o indirecta, en este caso la interacción ocurre a través de productos intermediarios, formados por la radiólisis del medio donde se encuentran dispersas las moléculas de interés. (Zagórski y Kornacka, 2012).

Aunque los cambios químicos inducidos por la radiación ionizante no son en todos los casos responsables directos de la síntesis de moléculas de importancia prebiótica, sí representan una fuente importante de alta energía, relevante para el campo de la química prebiótica actual, como lo demuestran experimentos realizados desde la década de los ochenta por A. Negrón (1980), por mencionar algunas de las investigaciones más sobresalientes en esta rama de la Ciencia.

Entre los principales radioisótopos presentes en la corteza terrestre están el ^{40}K , ^{87}Rb , ^{232}Th y ^{235}U . La radiación producida por el decaimiento de estos elementos se va depositando en superficies sólidas, como las rocas sedimentarias y las rocas ígneas (como los basaltos), que son importantes en estudios prebióticos. La estructura geológica, así como la composición química de la Tierra no ha sido modificada desde hace 3,800 Ma, lo cual facilita el cálculo de la dosis de radiación y su concentración en la corteza primitiva. No obstante, el análisis de los radionúclidos en el pasado requiere del establecimiento de parámetros que nos permitan comparar las concentraciones de los radionúclidos actuales. En la Tabla 1 se muestran las dosis anuales estimadas para el ^{40}K , ^{235}U y ^{232}Th hace 3, 800 Ma (Mosqueira *et al.*, 1996).

Tabla 1. Dosis anual estimada en Gray (Gy), hace 3,800 Ma en la corteza terrestre.

Material	^{40}K	^{238}U	^{232}Th
ROCAS ÍGNEAS			
Ultrabásicas	2.7×10^{-5}	4.73×10^{-7}	3.95×10^{-7}
Basaltos	5.7×10^{-3}	4.73×10^{-4}	3.95×10^{-4}
ROCAS SEDIMENTARIAS			
Pizarras	1.83×10^{-2}	1.78×10^{-3}	1.18×10^{-3}
Arenisca	7.3×10^{-3}	2.13×10^{-4}	1.68×10^{-4}
Carbonatos	1.8×10^{-3}	1.04×10^{-3}	1.68×10^{-4}
SEDIMENTOS DEL FONDO MARINO			
Carbonatos	2.0×10^{-3}		
Arcillas	1.75×10^{-2}	6.1×10^{-4}	6.9×10^{-4}

(Modificado de Mosqueira *et al.*, 1996)

El potasio se encuentra en concentraciones altas en rocas ígneas ácidas y sedimentarias, en especial en los aluminosilicatos, como las arcillas. Aunque el ^{40}K representa una pequeña fracción de los isótopos naturales de K, juega un papel esencial en la producción de calor en la Tierra dado que es el más abundante de los radioisótopos de vida media mayor; en la corteza primitiva su abundancia era ocho veces más alta que en el presente (Garzón & Garzón, 2001). La contribución relativa del ^{40}K fue aún más importante en las primeras etapas de desarrollo de la Tierra, i. e. hace alrededor de 3 o 4 mil Ma. No

suele darse mucha atención a la contribución del torio y el uranio ya que ésta es menor comparada con la del ^{40}K (Mosqueira *et al.*, 1996).

En el caso del torio y el uranio son las rocas ácidas las que presentan mayor contenido de este elemento. Debido a que las arcillas son los minerales que contienen mayor cantidad de ^{40}K y dada la relevancia de este radioisótopo, se calcula que la energía producida en la época prebiótica fue 1.75×10^{-2} Gy/año (Gy (greys) = 1J/kg) (Mosqueira *et al.*, 1996); en la Tabla 2 se muestran las energías estimadas de los tres radioisótopos mencionados.

Tabla 2. Energía producida por los principales radioisótopos hace 4,000 Ma en la Tierra primitiva.

Núclido	Abundancia (%)	Vida media (años)	Emisión de energía	Concentración en la corteza (ppm)	Concentración en depósitos naturales (ppm)	Energía producida (MeV)
^{40}K	0.0117	1.2778×10^9	Producción de ^{40}Ca por emisión de partículas β	26	26	1.325
			Producción de ^{40}Ar por captura de electrones			1.460, con una emisión característica de un fotón γ
^{232}Th	100	1.41×10^{10}	Producción de partículas α	12	140	4.016
			Producción de partículas α			3.957
			Producción de partículas α			3.834
^{238}U	99.275	4.468×10^9	Producción de partículas α	5	2000	4.196
^{235}U		0.70×10^9	Producción de partículas α	1	400	4.149

Modificado de Mosqueira *et al.*, 1996; Garzón & Garzón, 2001.

1.3.2. Energía térmica

Debido a la escasez en el registro geológico, no se conocen con precisión las condiciones ambientales de la Tierra primitiva. Sin embargo, se sabe que después del impacto que formó la Luna, imperaban las altas temperaturas y que después se enfrió, hasta el punto en que el agua pudo existir en estado líquido, lo cual se calcula que ocurrió en ~ 10 millones de años (Sleep, 2010). Posteriormente, debido al impacto de asteroides, se generaron altas temperaturas, producidas por la velocidad y la fricción en la corteza, lo cual pudo haber formado ambientes superficiales con temperaturas de alrededor de 226.85°C (500 K). Luego de ese proceso se especula que la Tierra tuvo una temperatura de ~ 70°C, una vez iniciado el Eón Hadeano. En años recientes se han descubierto rocas de 4,300 Ma que pudieron haberse formado en el periodo más caliente de la Tierra cerca de la bahía de Hudson (Sleep, 2010).

La concentración de gases de efecto invernadero juega un papel importante en la temperatura de la Tierra; así los procesos geológicos como la subducción de basaltos de la corteza oceánica han amortiguado la concentración de uno de los principales gases que promueven la elevación de la temperatura en el planeta, el CO₂. El ciclo geoquímico ocurre en el manto a través de la subducción de los basaltos en las dorsales oceánicas, en este proceso se reincorporan elementos y el carbono regresa a la atmósfera como CO₂ por las emisiones volcánicas e hidrotermales; la aparición de la vida modificó el ciclo geoquímico tornándolo en un ciclo biogeoquímico de corto plazo (Bada *et al.*, 1994; Jaramillo, 2015). Se sugiere que si el CO₂ y el agua, fueron los únicos gases de efecto invernadero de la atmósfera, los climas durante el Arqueano habrían muy fríos. De esta forma, el eón Hadeano pudo ser la época más fría en la historia de la Tierra (Zahnle y Sleep, 2002). Sin la cantidad suficiente de gases de efecto invernadero, la Tierra pudo haber permanecido fría debido a que el joven Sol no lograba calentar lo suficiente aún. Hay una hipótesis que propone que los impactos del bombardeo pesado tardío pudieron haber derretido episódicamente el océano congelado. Es decir, los periodos de congelación-descongelación asociados a los impactos meteoríticos pudieron haber sido importantes para las primeras reacciones prebióticas (Bada *et al.*, 1994), tal como los enlaces peptídicos. Se estiman temperaturas menores a cero y hasta de 80°C; y en cuanto a la composición de la atmósfera se tiene especial cuidado en relación al contenido de H₂ y CO₂ (Pascal *et al.*, 2006).

Sin embargo, y a pesar de las investigaciones sobre las fuentes de energía disponibles en la Tierra primigenia, algunos investigadores afirman que es poco probable que una sola fuente de energía fuera la responsable de conducir la evolución química (Pascal *et al.*, 2006). La actividad volcánica tuvo una fuerte implicación en los procesos que precedieron a la vida, en particular el vulcanismo submarino. La heterogeneidad en la composición de corteza terrestre en la Tierra primitiva pudo haber sido producida por diferenciación magmática y convección. La delgada corteza suboceánica pudo estar sujeta tanto a fuerzas de marea como a fuerzas isostáticas de arrastre, que a través de fracturas condujeron al magma a un ciclo convectivo; una vez que este magma entró en contacto con el agua oceánica, formó centros volcánicos que fueron potencialmente promotores de procesos prebióticos (Corliss *et al.*, 1981).

1.4. Principales hipótesis sobre origen de la vida

Una de las hipótesis más sobresalientes es la propuesta por Oparin y Haldane en los años veinte del siglo pasado. Dicha hipótesis apoya la idea del surgimiento de la vida en una sopa primigenia que contenía los ingredientes necesarios para la síntesis prebiótica (Andrulis, 2010). En contraste con Oparin, hay autores que proponen que la vida no se originó en la Tierra, si no que ésta fue traída a la Tierra por alguna fuente extraterrestre (Melosh, 1988), teoría conocida como “Panspermia”, sin embargo, esta hipótesis no resuelve el problema, solo lo traslada. Fue a inicios del siglo XX que Arrhenius y Kelvin propusieron la hipótesis de la panspermia y dividieron ésta en dos ramas, la litopanspermia (transporte de microorganismos dentro de rocas que provienen del espacio) y la radiopanspermia (transporte de esporas que viajan por la presión de la luz estelar) (Raulin-Cerceau *et al.*, 1998). Aunque la propuesta de la panspermia no es nueva, en años recientes se ha puesto particular atención en ella, proponiendo modelos de matemáticos sobre la probabilidad de transferencia de vida desde Marte hasta la Tierra, así como de moléculas orgánicas a través de satélites naturales. En muchos de los modelos propuestos se han obtenido resultados exitosos, pero en otros casos se han hallado contradicciones. Por lo cual, la hipótesis de la Panspermia está en debate (Burchell, 2004).

Esta investigación se centra en la propuesta de la síntesis hidrotermal, en la cuál las moléculas orgánicas debieron haber sido producidas en un ambiente con temperaturas altas y en presencia de minerales, que pudieron contribuir con esta síntesis (Pascal *et al.*, 2006).

1.5. Manantiales hidrotermales

1.5.1. Manantiales hidrotermales negros (*Black smokers*)

Las fuentes hidrotermales profundas, conocidas también como manantiales hidrotermales negros, fueron descubiertos en 1977 en una exploración de la dorsal oceánica cerca de las Islas Galápagos (NOAA, 2015). El descubrimiento de los manantiales hidrotermales en el fondo oceánico, reveló la existencia de ambientes químicos reactivos lejos de las condiciones en el equilibrio, tales como la temperatura, los gradientes REDOX y variaciones de pH. Estas características físico-químicas singulares hacen a los manantiales hidrotermales un foco de atención en la actualidad, dentro del estudio del origen de la vida (Kingston, 2007).

Los manantiales hidrotermales se desarrollan en el piso oceánico y se encuentran distribuidos globalmente. Su extensión varía de acuerdo a la descarga de rocas fundidas de la cámara magmática a una profundidad, de entre 1 y hasta los 3 km debajo del piso oceánico; en estos sitios hay emisión de compuestos químicos con temperaturas de entre 350-400°C, los cuales generan modificaciones en la química del agua de mar. Las erupciones son periódicas y ocurren en intervalos menores a 10 años, hasta más de 50,000 años entre cada erupción. Estas erupciones desarrollan manantiales negros o chimeneas negras, y sistemas de flujo difusos, asociados a comunidades biológicas densas y diversas (Martin *et al.*, 2008).

Las fuentes hidrotermales son el resultado de la filtración del agua de mar a través de fisuras de la corteza oceánica en las proximidades de las zonas de expansión oceánica. El agua de mar a baja temperatura se calienta por el magma y resurge para formar las chimeneas o respiraderos, y de esa manera circula hacia el piso oceánico. En los respiraderos hidrotermales, el agua caliente no hierve debido a la alta presión de las profundidades (NOAA, 2015). Los fluidos de estos ambientes son típicamente ácidos (pH 2-3) y ricos en metales de transición, tales como Fe (II) y Mn (II). Debido a que los sistemas de chimeneas negras están impulsados por cámaras magmáticas, los fluidos magmáticos comúnmente contienen altas concentraciones de CO₂ (4-215 mmol/kg), H₂S (3-110 mmol/kg) e H₂ disuelto (0.1-50 mmol/kg) con cantidades variables de CH₄ (0.05-4.5 mmol/kg), formados tanto por procesos bióticos como abióticos. Desde el interior de los manantiales hasta el encuentro del magma con el agua fría (a 2°C) y oxigenada, se genera

un amplio intervalo de temperaturas. Los gases y metales disueltos en los manantiales, sirven de combustible para las comunidades microbianas que son la base de la cadena alimenticia en estos ecosistemas (Martin *et al.*, 2008).

1.5.2. Manantiales hidrotermales alcalinos: Modelo Lost City como ambiente prebiótico

Fue en el año 2000 que un nuevo tipo de sistemas hidrotermales fue hallado; éstos se caracterizan por tener chimeneas carbonatadas de hasta 60 m de altura sobre el piso oceánico.

Este tipo de manantiales fue llamado “Campo Hidrotermal Lost City” (LCHF, por sus siglas en inglés). El asentamiento ultramáfico en que se encuentra Lost City, tiene una composición química similar a que se propone tuvieron las lavas de los océanos primigenios de la Tierra; en consecuencia, los LCHF proporcionan información detallada sobre la geoquímica del manto actual y el del pasado, además de una mejor comprensión de las limitaciones de los procesos que existieron durante la transición evolutiva (Kelley *et al.*, 2007).

Los manantiales alcalinos (también llamados manantiales blancos), tipo Lost City, son radicalmente diferentes a los manantiales negros, ya que en contraste con aquellos, los sistemas montañosos en Lost City se encuentran fuera de cualquier eje volcánico, por lo que raramente se hallan rocas volcánicas en formación. Más bien, este tipo de sistemas están sostenidos por la actividad de fallas, que han permanecido durante millones de años; otra diferencia importante es la profundidad a la que se encuentran, mientras las chimeneas negras alcanzan hasta 3 km las alcalinas no llega a más de 1 km (Martin *et al.*, 2008).

Los manantiales hidrotermales alcalinos, al cual pertenece Lost City, tienen temperaturas medias de alrededor de 70°C, lo que los hace mucho más relevantes como sitios donde pudo ocurrir la evolución química temprana. Aunque se sabe que existen otras chimeneas alcalinas a varios kilómetros de sus centros de dispersión, las investigaciones actuales se centran en el sistema LCHF. La exhalación de sus fluidos también circula a través de la corteza, en donde pueden alcanzar temperaturas de hasta ~200°C y sus aguas no están en contacto directo con la cámara magmática. El fluido dentro del macizo es expulsado por convección, disipando el calor de las rocas del manto subyacente y quizá en parte, por reacciones químicas entre los fluidos circundantes y las rocas principales se lleva a cabo la disipación del calor. Estas rocas tienen una composición diferente, comparada con las de los volcanes submarinos, ya que contienen principalmente magnesio, hierro y bajas concentraciones de silicio, elementos que se encuentran predominantemente en los

olivinos. Esta configuración geoquímica es resultado de un efluente altamente alcalino (pH 9-11), junto con condiciones extremas nunca antes observadas en los ambientes marinos. Los fluidos hidrotermales tienen temperaturas de entre 40-91°C, altas concentraciones de H₂, CH₄ disuelto, y otros hidrocarburos con baja masa molecular, notablemente hay muy poco CO₂ disuelto. La mezcla de calor y fluidos con altos pHs resulta en la precipitación y el crecimiento de las chimeneas hasta 60 metros por encima del lecho marino. La datación con ¹⁴C, indica que la actividad hidrotermal ha ido en aumento durante los últimos 30,000 años; mientras que estudios realizados recientemente con U-Th, indican que el sistema ha estado activo por alrededor de 100,000 años. En estas zonas, una porción importante del piso oceánico se encuentra cerca y expuesta a las zonas de expansión lenta y ultralenta de rocas ultramáficas (muy similares a las de LCHF). Estas rocas son sitios importantes de un conjunto de reacciones llamadas de *serpentinización*, que han ocurrido durante largo tiempo, desde que el agua se encuentra en la Tierra (Martin *et al.*, 2008).

Por otro lado, desde el punto de vista bioenergético, en opinión de Martin (2006), dos problemas parecen ser lo suficientemente severos para excluir la idea del caldo prebiótico primitivo: se asume que la mezcla de oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y carbono se encontraban en equilibrio; pero sabemos que la vida está lejos de ser un proceso en equilibrio. En este sentido, los manantiales hidrotermales son sistemas en donde ocurren comúnmente reacciones tipo REDOX; este tipo de reacciones son fundamentales para el metabolismo de todos los seres vivos. La bioquímica de estos organismos puede aportar pistas sobre el tipo de reacciones que pudieron ocurrir para promover la aparición de la vida (Pross, 2004; Martin *et al.*, 2008). Por ello el estudio minucioso de la termodinámica y en general de sus interacciones físicoquímicas dentro de los sistemas hidrotermales alcalinos es muy importante para la investigación orientada al conocimiento de la química prebiótica.

1.5.3. Serpentinización en los manantiales blancos

El olivino en la corteza oceánica es susceptible de sufrir alteración, este proceso se denomina serpentinización. En las zonas aledañas de los manantiales blancos más estudiados, como el Macizo Atlantis (Fig. 1) se presentan condiciones muy específicas a consecuencia del proceso de serpentinización en el cuál hay un enriquecimiento de calcio en el piso oceánico (~ 30 mmol/kg), se presenta una liberación de fluidos con pH alcalinos

(entre 9-11) y con poco contenido de metales, los ambientes son reductores debido a producción de altas concentraciones de H_2 (lo cual resulta conveniente para la síntesis de hidrocarburos de origen abiótico) y las temperaturas son de entre $40^\circ C$ a $91^\circ C$. Las concentraciones aproximadas de H_2 son entre 0.5 a 14.4 mmol/kg por lo que el ambiente es altamente reductor, la producción de CH_4 es elevada (~ 2.1 mmol/kg) y el ambiente está muy empobrecido en CO_2 (Proskurowski *et al.*, 2006).

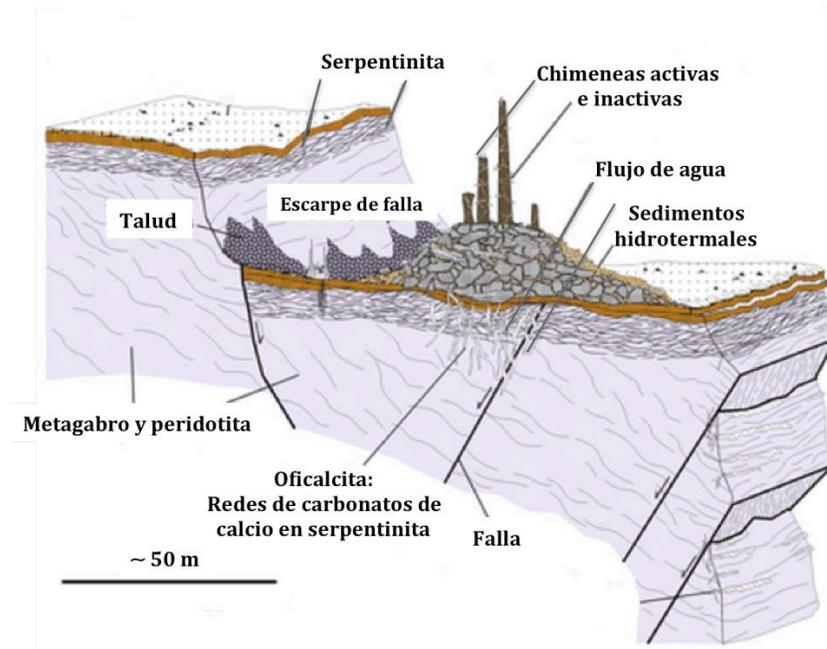
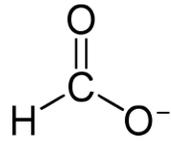
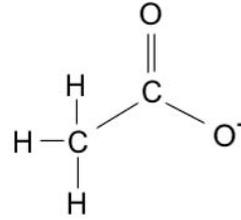


Figura 1. Manantial hidrotermal alcalino, modelo Lost City, (modificado de Kelley *et al.*, 2007).

La importancia del proceso de serpentinización para la química prebiótica, reside en la producción de hidrocarburos que son compuestos relevantes en el metabolismo de muchos organismos, por lo cual su estudio ha sido foco de atención. Estudios con isótopos estables y radiocarbono han demostrado que los principales productos que se forman en altas concentraciones en los ambientes tipo LCHF son los iones formiato y acetato (Fig. 2) en comparación con la formación de productos en cualquier otro sistema hidrotermal no sedimentario estudiado en los últimos años (Kelley *et al.*, 2005).



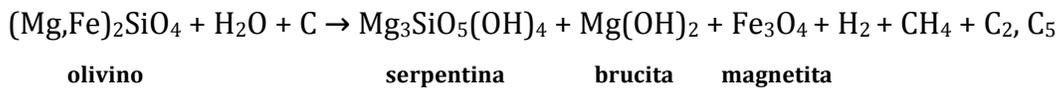
Formiato



Acetato

Figura 2. Iones más importantes formados por la serpentinización

El proceso de serpentinización da inicio con la movilidad de los iones metálicos del olivino que forma parte del basamento de peridotita y metagabro (Fig. 1) (Kelley *et al.*, 2005); las unidades tetraedrales de silicio quedan expuestas y en consecuencia el olivino comienza a descomponerse. La liberación de silicio puede excederse si el mineral se encuentran en solución, en tal caso el silicio residual polimeriza en secciones y fija al magnesio, lo cual posibilita la conversión a serpentina como fase cristalina (Loughnan, 1969). La reacción general es:



(Boetius, 2005; Colín-García *et al.*, 2011; University of Washington, 2015).

En la reacción se puede observar la movilidad del Fe^{2+} del olivino pasando a Fe^{3+} presente en la magnetita debido a la oxidación, y por otro lado la movilidad del Mg dando lugar a la serpentina y a la brucita.

1.5.4. Ambientes hidrotermales y el origen químico de la vida

Baross y Hoffman (1985), fueron los primeros en proponer que la vida se desarrolló y evolucionó en un océano primitivo, poco profundo, en asociación con la multiplicidad de gradientes establecidos, como la temperatura y la presión. Ahora se sabe que estas características fueron también importantes para el proceso de la química prebiótica

durante el Arqueano temprano. En 1992, Wächtershäuser propuso al escenario hidrotermal como el ambiente propicio para el desarrollo de la vida (Pross, 2004).

Otros indicios de la convergencia entre el origen químico de la vida y la geoquímica hidrotermal son las semejanzas estructurales y composicionales de los minerales que contienen hierro y azufre (los cuales se forman durante el hidrotermalismo) y los centros de unas proteínas llamadas ferredoxinas; estas enzimas están encargadas de la transferencia de electrones (lo realizan a través de unos núcleos de hierro-azufre). La abundancia de minerales ricos en azufre dentro de los sistemas hidrotermales aumenta la probabilidad del desarrollo de un metabolismo quimiolitótrofo¹. En este sentido, hay que señalar que estos ambientes proveen un mecanismo natural de concentración de energía y de productos químicos, especialmente trazas de metales (como molibdeno, zinc, tungsteno y cobalto) todos ellos esenciales para realizar funciones enzimáticas (Baross y Hoffman, 1985).

Se ha demostrado que muchos componentes orgánicos, tales como aminoácidos y ácidos carboxílicos, pudieron haber sido formados bajo condiciones hidrotermales; sin embargo, hay quienes afirman que los manantiales hidrotermales alcanzan temperaturas demasiado altas para que las moléculas orgánicas puedan sobrevivir (Lazcano & Miller, 1996).

No obstante, tomando en cuenta otras investigaciones teórico prácticas se tiene evidencia que demuestra la formación y estabilidad de compuestos orgánicos a temperaturas relativamente altas, dadas las condiciones geoquímicas necesarias (Schulte, 2007).

1.5.5. Experimentos relacionados con manantiales hidrotermales y síntesis prebiótica

Se han realizado diversos trabajos experimentales y propuestas teóricas relacionadas con la hipótesis que apoya el origen prebiótico en los manantiales hidrotermales, algunas de las más relevantes son:

- En 1988, Wächtershäuser propuso un modelo que apoya la hipótesis del origen hipertermófilo de la vida, a través de un modelo hidrotermal en donde pudo comprobar

¹Concepto acuñado por Winogradsky, se refiere a los organismos capaces de desarrollarse en un medio totalmente mineral en el cual debe contar con una sustancia inorgánica oxidable misma que ha de ser su fuente de energía. El CO₂ es la única fuente de carbono utilizada por los quimiolitotrofos (Parés y Juárez, 1997).

que algunos aminoácidos tienen la propiedad de interconvertirse en su péptido correspondiente mediante la presencia de coprecipitados de níquel, hierro y azufre.

- Wächtershäuser (1990), propuso el origen de un metabolismo autotrófico, desarrollado a partir de un proceso autocatalítico y construido a través del remplazamiento de tioésteres por tioácidos, suponiendo que el poder reductor requerido se obtuvo de la formación oxidativa de la pirita (FeS_2). Este ciclo arcaico, propone Wächtershäuser, sería estrictamente quimioautotrófico, catalítico para la formación de pirita y autocatalítico por su propia multiplicación. Él mismo menciona además, que este ciclo no debió haber estado aislado sino que fue parte de una red de ciclos del que todas las vías metabólicas parecen haber surgido.
- En un experimento realizado por Russel *et al.* (1994), se cultivaron glóbulos de monosulfuro de hierro con morfologías similares a los botrioides fósiles, bajo condiciones simuladas de un sistema hidrotermal localizado en Irlanda, de edad carbonífera. Uno de los resultados de este experimento es que pudo haber crecimiento, en agua caliente (100-200°C), de estructuras finas análogas a los botrioides en los primeros océanos. Tales estructuras de sulfuro cultivadas en el laboratorio podrían ser utilizadas en experimentos del origen de la vida.
- Miller y Lazcano en 1995, exponen ideas en contra del origen de la vida en ambientes hidrotermales, como la falta de evidencia geológica; señalan además que la mayoría de las moléculas bioquímicas se descomponen a temperaturas de $\sim 100^\circ\text{C}$.
- Yu y Savage (1998), realizaron un experimento para analizar la descomposición del ácido fórmico, bajo condiciones hidrotermales (ausencia de oxígeno, temperaturas entre 320°C y 500°C y presiones entre 178 y 303 atm). En este estudio se encontró que la ruta de descomposición del ácido fórmico produce principalmente CO_2 y H_2 , por descarboxilación. Se han sugerido además, mecanismos de reacción alternativos en los cuales interviene una superficie sólida de naturaleza hidrotermal.
- En Yokoyama *et al.* (2003), cuatro aminoácidos, glicina, L-alanina, L-valina y L-ácido aspártico, se hicieron circular a través de un reactor de flujo simulando las condiciones termodinámicas de un entorno hidrotermal, con la finalidad de ver si había formación de polímeros, lo cual fue comprobado en el experimento.
- En German (2004), se sugiere la utilización de nuevos métodos para el análisis químico de las chimeneas submarinas, dadas las afirmaciones de algunos autores sobre la composición de las chimeneas hidrotermales actuales, con basaltos muy

oxidantes, por lo que carecen del hidrógeno libre necesario para impulsar la síntesis orgánica. Un ejemplo particularmente interesante es el proyecto en Gakkel Ridge, en el cual están trabajando para desarrollar una tecnología submarina con sensores químicos para localizar e investigar nuevos sitios de chimeneas hidrotermales.

- Matsuno (2004) menciona que ya existe la suficiente experiencia en la síntesis de moléculas orgánicas a partir de precursores en simulaciones de la química hidrotermal. Sin embargo, ahora el reto es utilizar estos productos sintetizados como precursores de reacciones más complejas. De acuerdo con este autor, un sistema de este tipo debe tener la capacidad de dejar energía utilizable dentro y fuera del mismo.
- Kawamura (2004), realizó un trabajo sobre el comportamiento del ARN bajo condiciones hidrotermales, en donde encontró que a pesar de la labilidad de las moléculas, la formación de enlaces fosfodiéster puede ocurrir a temperaturas altas. En consecuencia la acumulación de ARN también ocurre. Sin embargo, dada la baja probabilidad de que las moléculas involucradas en el mundo de ARN mantengan su condición natural (biológicamente hablando) de manera eficaz bajo condiciones de temperatura alta, se evaluaron las velocidades de reacción de enzimas prebióticas y se observó como éstas eran capaces de promover la acumulación de moléculas de ARN a temperaturas de entre 200°C y 300°C.
- En un artículo de revisión Holm y Andersson (2005), discuten críticamente la síntesis orgánica y la estabilidad de las simulaciones experimentales bajo condiciones hidrotermales. También hacen consideraciones teóricas y prácticas surgidas de estudios de laboratorio, en relación a las moléculas orgánicas, vinculadas con el origen de la vida en la Tierra y probablemente también en otros planetas terrestres.
- Ito *et al.* (2006) demuestran que los aminoácidos procedentes de la degradación de proteínas intracelulares no podrían ser sintetizados o incluso sobrevivir a temperaturas superiores a 250°C.
- Lemke *et al.* 2009 sugieren, basados en datos experimentales, que la oligomerización de aminoácidos se ve favorecida sobre la reacción de hidrólisis cuando se simulan condiciones hidrotermales.
- Wang *et al.*, 2012, realizaron la aminación reversible de aminoácidos sobre superficies minerales ricas en ZnS a diferentes condiciones de pH y temperatura. Sus resultados sugieren que las reacciones químicas inducidas por la presencia de ZnS producen un equilibrio entre α -aminoácidos y α -oxoácidos lo cual sugiere el

desarrollo de un modelo metabólico homeostático regulador, este estudio aporta una base para explicar el origen metabólico autotrófico de la vida.

- Jiang, *et al.*, (2013), llevaron a cabo un experimento donde simularon un manantial hidrotermal, en el que indujeron la síntesis de aminoácidos a partir de la interacción de ácido succínico y amoníaco en presencia de magnetita como catalizador.
- En el trabajo de De Souza *et al.*, (2013), experimentaron con forsterita-91 y agua destilada, y forsterita-91 con agua de mar sintetizada, a pH 2 y 8. Los resultados de sus análisis sugieren que en los manantiales hidrotermales ácidos hay una alta producción de hidrocarburos y magnetita debido a la liberación de Fe (II). Los estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de rayos X, mostraron halita en las muestras de forsterita-91 mezclada con agua de mar artificial. La presencia de halita o la adsorción de iones en la superficie de forsterita-91 podría afectar a la síntesis de magnetita e hidrocarburos en los respiraderos hidrotermales, debido a una disminución en las velocidades de disolución de forsterita-91.

Como puede notarse, hay estudios que apoyan y sustentan la importancia de los ambientes hidrotermales en el desarrollo de la química prebiótica, sin embargo, hay otros que la rechazan, por lo que, existe un constante debate en cuanto a la relevancia de estos sitios como escenarios prebióticos.

1.6. Superficies minerales y su papel en la química prebiótica

En la propuesta de Bernal (1951) se argumenta que en un sistema prebiótico las moléculas orgánicas pudieron haberse concentrado en las superficies minerales, protegidas contra la radiación ultravioleta; los minerales también pudieron inducir un rearrreglo molecular que probablemente favoreció la polimerización de moléculas más complejas (Hashizume, 2015). De este modo, se ha propuesto que los minerales jugaron un papel importante en el proceso de evolución química.

Bernal (1951) propuso que las arcillas contenidas en la litósfera pudieron haber absorbido moléculas orgánicas, aumentando la concentración local de reactivos, una condición necesaria para formar moléculas de importancia biológica. Además, las arcillas pudieron servir como sitios de protección contra los altos niveles de radiación, también pudieron actuar como agentes catalíticos en reacciones de polimerización. Aunado a esto,

las arcillas juegan un rol importante en reacciones químicas ya que pueden adsorber moléculas y concentrarlas, facilitando las reacciones de condensación y polimerización; además, tienen una superficie que puede servir para la adsorción molecular específica y de replicación de moléculas orgánicas (Ponnamperuma *et al.*, 1982).

Las superficies sólidas tienen gran relevancia en los experimentos de simulación de ambientes prebióticos; las más exploradas en estudios de química prebiótica son las arcillas (como ya se mencionó), dada su amplia distribución en el espacio y en el tiempo y su afinidad por la materia orgánica (Negrón *et al.*, 2004).

Algunos de los llamados “defectos” de los minerales permiten la adsorción de ciertas moléculas orgánicas como el ácido succínico en la superficie de la calcita (Miller *et al.*, 1976); otros minerales como los filosilicatos y los hidróxidos tienen la capacidad de absorber y almacenar moléculas orgánicas e interactuar químicamente con ellas, induciendo reacciones como la reducción de nitrógeno, la hidroformilación y la aminación (Ponnamperuma *et al.*, 1982). En el medio prebiótico, otra característica importante es la reactividad mineral intrínseca, la cuál también pudo haber tenido influencia en la formación y permanencia de moléculas orgánicas (Dartnell, 2011). Asimismo la presencia de impurezas en los minerales puede influir en su interacción química con el medio (Betejtin, 1970). Así, un mineral puede producir degradación molecular, transferencia de energía y otros tipos de reacciones químicas, que pudieron ser parte importante de las reacciones prebióticas (Coyne, 1985). Se ha demostrado también que los minerales que presentan capas dobles de hidróxidos pueden adsorber moléculas como glicolaldehído fosfato, y formaldehído, produciéndose una separación enantiomérica según la carga superficial del mineral (Hazen y Sverjensky, 2010). En este sentido, uno de los grupos minerales que suelen considerarse de los más importantes para estudios de química prebiótica son los silicatos, ya que están presentes en más del 90% de las rocas del manto y corteza terrestre (rocas ígneas). Los silicatos son los minerales más abundantes, alrededor de una tercera parte de los minerales conocidos se encuentran en este grupo. La Luna y todos los planetas terrestres del Sistema Solar tienen cortezas rocosas de silicatos y óxidos muy parecidos a los de la Tierra (Dana, 1979; SGM, 2015). El olivino es uno de los minerales más importantes de este grupo, se encuentra ampliamente distribuido en la Tierra desde su formación, razón por la cual resulta de gran interés en estudios de evolución química.

1.6.1. Olivino

Uno de los minerales formadores de rocas básicas más importantes es el olivino. Este mineral pertenece a la clase de los silicatos, dentro de la división de los nesosilicatos (*nesos* - isla) o también llamados ortosilicatos (*orthos* - normal), está compuesto por tetraedros de silicio unidos por iones de magnesio y hierro en coordinación octaédrica. Estos minerales contienen iones metálicos que pueden ser sustituidos por elementos de la misma valencia, como el Fe^{2+} por Mg^{2+} o de radio iónico parecido. Los minerales de este grupo tienen valores relativamente altos de peso específico, su hábito cristalino es comúnmente equidimensional y no existen direcciones pronunciadas de exfoliación (Kraus *et al.*, 1951). Por lo general todos los silicatos poseen una elevada dureza (6-8 en la escala de Mohs) y están formados esencialmente por grupos tetraédricos (SiO_4), un silicio y cuatro oxígenos dispuestos como los vértices de un tetraedro (Dana *et al.*, 1979).

Muchos silicatos constituyen series isomórficas, es decir que su composición química varía gradualmente de un mineral a otro, de modo que el primero y el último son totalmente diferentes entre sí. Este es el caso del olivino; entre el término rico en magnesio (forsterita) (Fig. 3) y el rico en hierro (fayalita) existe toda una gama de minerales de composición intermedia. La forsterita y la fayalita son minerales muy comunes de las rocas ígneas de alta temperatura.

Los nesosilicatos presentan sus grupos tetraédricos de SiO_4 independientes, estos grupos aislados de SiO_4 se encuentran unidos a través de iones negativos. Cada ión $(\text{SiO}_4)^{4-}$, requiere de cuatro valencias positivas para ser un ión estable, tales como el $2(\text{Mg}^{2+})$, en el caso de los olivinos Mg_2SiO_4 (Kraus *et al.*, 1951).



Figura 3. *Forsterita en un fragmento de basalto, (Moreira, 2015).*

Forsterita. El olivino rico en magnesio Mg_2SiO_4 , o también llamado *forsterita*, es considerado el principal formador del manto terrestre. Este mineral es un componente principal de la Luna, Mercurio y meteoritas condriticas (Smyth & Hazen, 1973; Deer *et al.*, 1982). Este mineral (Mg_2SiO_4) posee dos polimorfos de muy alta presión: la ringwoodita y la wadsleyita.

Fayalita. Es un silicato de hierro $(Fe^{2+})_2SiO_4$ y es raro en la naturaleza. De forma natural aparece en rocas volcánicas ultramáficas, plutónicas, metamórficas ricas en hierro y rocas con impurezas carbonatadas. Este mineral de la familia de los olivinos suele encontrarse asociado a otros minerales como la augita, el cuarzo, la magnetita y la espinela, por mencionar algunos. La fayalita forma dos series en solución sólida, una de ellas con la forsterita, en la que la sustitución gradual del hierro por el magnesio origina los distintos minerales de la serie; una segunda serie es la que forma con la tefroíta $[(Mn^{2+})_2SiO_4]$, en la que el hierro se va sustituyendo por el manganeso. Dado que la fayalita pura es muy rara, es común que contenga impurezas como el manganeso (Mineral Data Publishing, 2001).

En la Tabla 3 se presenta la composición química de diferentes tipos de silicatos de la serie del olivino.

Tabla 3. *Minerales del grupo del olivino.*

Silicato	Composición
Forsterita	Mg_2SiO_4
Fayalita	Fe_2SiO_4
* Laihunita	$Fe_{1.6}SiO_4$
* Ringwoodita	$(Mg,Fe)_2SiO_4$
* Wadsleyita	$\beta-(Mg,Fe)_2SiO_4$
* Tefroíta	Mn_2SiO_4
* Liebenbergita	$(Ni,Mg)_2SiO_4$

* Minerales de la serie de la forsterita y la fayalita.

Modificado de Burzo y Wijn (2015).

El olivino es un mineral considerado fundamental en el proceso del origen de la vida, dado que es uno de los sólidos más abundantes en el universo. Es muy probable que

este mineral haya estado presente en el material estelar que acrecionó para formar a los planetas como la Tierra (Cairns-Smith *et al.*, 1992). Este silicato se encuentra distribuido ampliamente en el Sistema Solar, meteoritas, partículas de polvo interplanetario, asteroides, cometas en planetas como Marte y la Tierra. En nuestro planeta el olivino y los minerales relacionados con ella representan cerca del 60% de la corteza (Cairns-Smith *et al.*, 1992). Debido a esta abundancia masiva, cualquier componente menor en la composición del olivino adquiere una enorme importancia para la evolución geoquímica de los ambientes que influyen directamente en el desarrollo de la química prebiótica, sobre todo en el entorno acuático (Colín-García *et al.*, 2011).

Uno de los reservorios más importantes del olivino es la corteza oceánica, la cual está compuesta esencialmente por basalto, siendo el olivino el componente más importante de esta roca (entre el 10% y hasta el 60%). Las komatiitas son rocas prácticamente exclusivas de la corteza oceánica basáltica del Arqueano y son candidatas altamente probables de haber presenciado el desarrollo prebiótico en la Tierra (Colín-García *et al.*, 2011).

1. 7. Moléculas de interés prebiótico

Para inferir las condiciones primarias de la Tierra se utilizan enfoques físicos, a partir de estos se sugieren una serie de eventos que desencadenaron la evolución molecular en la Tierra (Sleep, 2010).

Una de las premisas importantes de la evolución química establece que los compuestos orgánicos importantes para la vida actual también lo fueron cuando esta se originó; por ello muchos experimento abióticos tratan de encontrar cómo se formaron las moléculas orgánicas (Sleep, 2010).

En el experimento de Miller-Urey (Miller, 1953), se encontró la formación de aminoácidos proteicos y no proteicos, urea, ácidos carboxílicos, entre otros. Es por ello que este experimento abrió la brecha para que surgieran otros tratando de sintetizar los compuestos bioorgánicos que forman a los seres vivos. Negrón (1986) afirma que, son indiscutibles los grandes logros que se han obtenido en la síntesis de compuestos de importancia biológica simulando ambientes primigenios; éstos han servido para tener una mejor idea de las condiciones en que pudieron aparecer los primeros seres vivos. Sin embargo, una revisión crítica de la síntesis de muchos compuestos orgánicos, revela que

aún se requieren de mejores rutas de síntesis, en las cuáles se mejore sustancialmente la acumulación de compuestos básicos para la vida.

Una teoría alternativa propone que la vida tuvo un origen quimioautótrofo (Wächtershäuser & Huber, 1997), comprende algunas consideraciones importantes que son relevantes para el desarrollo de esta investigación, entre las que destacan:

- i)* La alimentación primigenia se basó en CO o CO₂ en sitios volcánicos o hidrotermales.
- ii)* El metabolismo de los quimioautótrofos se basaba en la vía reductora del acetil-Coenzima A (CoA), también conocida como vía Wood-Ljungdal, la cual es considerada como una forma primigenia de fijación de carbono en la cual se forma acetil-CoA a partir de CO o CO₂.

La vía reductora del acetil-CoA, sólo es funcional para la obtención de energía en organismos metanógenos actuales, por lo que se trata de un proceso poco común, sin embargo la ruta metabólica más utilizada para obtención de energía por la mayoría de los seres vivos es el ciclo de Krebs (Wächtershäuser & Huber, 1997).

1. 7. 1. Importancia del ácido acético en estudios prebióticos

El estudio la formación de los ácidos carboxílicos es importante, debido a que se ha publicado su síntesis en un gran número de experimentos prebióticos. Además, de que son compuestos intermediarios de rutas metabólicas. Un precursor importante para la formación del acetil-CoA (molécula producida por el metabolismo de carbohidratos, ácidos grasos y aminoácidos), en el ciclo de Krebs, es el ácido acético. Los precursores de los derivados del acetato son la acetil-CoA (Fig. 4), que es la forma activa del acetato, y las moléculas relacionadas, como la malonil-CoA y la propinil-CoA. La ruta del acetato es fuente de muchos metabolitos secundarios (Alberts *et al.*, 2002).

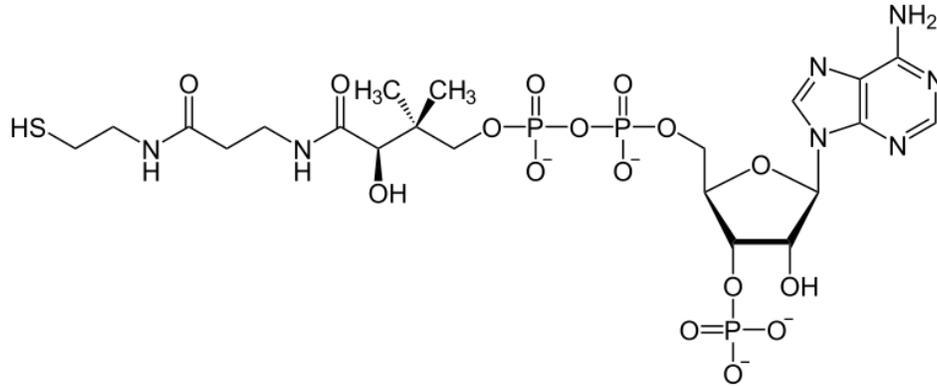


Figura 4. Molécula de acetil-Coenzima A.

Hans Adolph Krebs (1953), afirmó que el ácido acético es fundamental para los procesos metabólicos, ya que ayuda a convertir las grasas y los hidratos de carbono en moléculas energéticas. El ácido acético (Fig. 5) es un ácido carboxílico débil y su fórmula es $\text{CH}_3\text{-COOH}$.

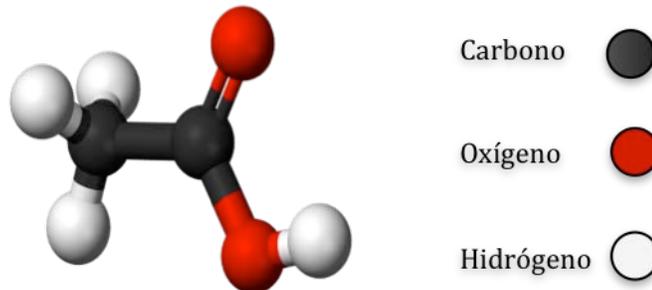


Figura 5. Molécula de ácido acético.

Se han realizado diversos experimentos con la radiólisis del ácido acético, en los cuales se ha identificado la formación de diversos ácidos carboxílicos producidos por efecto de la radiación ionizante. Entre los principales ácidos encontrados están: succínico, tricarbálico y cítrico, así como productos gaseosos como H_2 , CH_4 , CO_2 y CO (Josimović *et al.*, 1975; Negrón Mendoza, 1980; Negrón-Mendoza & Navarro González, 1990; Gordeev *et al.*, 2007; Danilin *et al.*, 2009), todos ellos de importancia en procesos metabólicos. En otros estudios, el ácido acético ha sido irradiado en presencia de arcillas; en estos experimentos se ha encontrado que el papel del mineral promueve reacciones que dan lugar a la formación de otras moléculas importantes en procesos prebióticos, también destaca el

papel del mineral como agente protector y de anclaje de moléculas orgánicas (Bernal, 1951; Negrón-Mendoza & Navarro González, 1990; Colín-García, 1999). Los mecanismos de reacción para la formación de algunos de los principales ácidos formados por la radiólisis de ácido acético, demuestran que por dimerización produce ácido succínico y que, en presencia de una arcilla al irradiarse se descarboxila, produciendo metano y CO₂ (Negrón y Ramos, 2004). Uno de los aspectos más importantes encontrados en la radiólisis del ácido acético es que el pH influye de manera importante en su degradación durante el proceso de radiación (Criquet & Karpel Vel Leitner, 2011).

En cuanto a los experimentos de termólisis del ácido acético, se ha encontrado que la energía térmica también genera la descomposición del ácido induciendo la producción de otras moléculas más complejas de interés prebiótico, en estos estudios también se ha involucrado la presencia de arcillas y se ha estudiado su papel en el proceso de termólisis (Danilin *et al.*, 2009); sin embargo, no hay muchas investigaciones en donde se estudie la influencia de la energía térmica en el ácido acético.

En las últimas décadas surgió un gran interés en la búsqueda interestelar de ácido acético debido a su importancia como molécula metabólica precursora y a que se forma experimentalmente junto con la glicina, el aminoácido más sencillo. Fue en 1997 que la Asociación Berkeley-Illinois-Maryland (BIMA) y el Observatorio del Valle de Owens (OVRO) detectaron ácido acético, por medio de su radiotelescopio milimétrico (Mehring *et al.*, 1997).

En resumen, los ácidos carboxílicos, en particular el ácido acético es una molécula clave para los organismos actuales y es fácilmente sintetizable, además de haber sido detectado fuera de la Tierra, razón por la cual el ácido acético fue considerado como molécula prototipo para la realización de este trabajo.

1. 8. Planteamiento del problema

Tomando en consideración el posible papel de los sistemas hidrotermales en los procesos de química prebiótica en esta tesis se trató de evaluar la importancia que los ambientes hidrotermales pudieron haber tenido en la descomposición y síntesis de compuestos orgánicos clave. Los experimentos que se llevaron a cabo incluyeron dos condiciones importantes en los sistemas hidrotermales. Por un lado, se estudió la descomposición inducida por distintos tipos de energía. Se seleccionó a la energía ionizante y a la energía

térmica pues ambas se encuentran en estos sistemas. Por otro lado, se trató de evaluar el papel de los minerales en el proceso.

1. 8. 1. Hipótesis

Considerando la suposición que apoya la idea de que las zonas aledañas a los manantiales hidrotermales fueron sistemas relevantes para la síntesis prebiótica y centrándonos en dos de las principales fuentes de energía de las chimeneas blancas, la hipótesis de este trabajo es:

Si las condiciones en un manantial hidrotermal blanco (específicamente la radiación ionizante y la temperatura) permiten la sobrevivencia del ácido acético y/o la síntesis de compuestos orgánicos más complejos, entonces estos sistemas hidrotermales alcalinos contribuyeron en el desarrollo de la química prebiótica en la Tierra.

1. 9. Objetivos

1. 9. 1. Objetivos generales

Simular experimentalmente algunas de las condiciones que prevalecen en un manantial hidrotermal blanco para estudiar el comportamiento de una molécula clave en procesos prebióticos (ácido acético).

1.9.2. Objetivos Particulares

- ◆ Estudiar la estabilidad (descomposición) del ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$), en función de la temperatura.
- ◆ Estudiar la estabilidad del ácido acético frente a la radiación ionizante (rayos gamma).
- ◆ Estudiar el papel de las superficies minerales (olivino) en la descomposición del ácido acético.
- ◆ Estudiar e identificar los productos formados por la termólisis y la radiólisis.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

Se debe hacer hincapié en que, en todos los experimentos de química prebiótica, en particular cuando está involucrada la radiación, la limpieza del material y la pureza de los reactivos que se utilizan influyen en los resultados. Una impureza es capaz de cambiar el rumbo de las reacciones químicas que estemos monitoreando (Colín-García, 1999).

2. 1. Limpieza de material de vidrio

Los vasos de precipitados, matraces, tapones, pipetas, jeringas para irradiar, embudos, tubos de cultivo, espátulas y tubos para termólisis, se lavaron con agua bidestilada, como todo el material en el laboratorio para evitar contaminaciones. El material de vidrio utilizado para irradiar y calentar se horneó a 250°C por al menos 12 horas en una mufla (Fig. 6) para eliminar toda la materia orgánica.



Figura 6. *Mufla para hornear material de vidrio.*

2. 2. Limpieza de minerales

Los minerales fueron comprados en la tienda Mineralia®. El olivino se encuentra en fragmentos de 4 mm de diámetro. Antes de preparar las muestras con los minerales, se limpiaron, el tratamiento se describe en el apéndice de este trabajo.

Se realizaron experimentos de adsorción y radiólisis con los minerales para los cuales se decidió trabajar con minerales de diferentes tamaños. El olivino se fragmentó en un mortero de agata y se tamizó en fracciones de 2 mm y 34 μm (Fig. 7), una vez que se obtuvo la cantidad necesaria, se lavó siguiendo el mismo procedimiento que con los minerales de mayor tamaño.



Figura 7. (a) Olivinos de 4 mm, (b) molienda de olivino en un mortero de ágata.

2. 3. Caracterización de minerales

Se obtuvieron imágenes digitales del olivino usado. Asimismo, se llevó a cabo un microanálisis químico a través de un estudio de microscopía electrónica en la Microsonda Electrónica que se encuentra en el Laboratorio Universitario Petrológico (LUP), anexo del Instituto de Geofísica de la UNAM. El análisis se llevó a cabo por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido de forma cualitativa (EDS: espectrometría de dispersión de energía de rayos X) y cuantitativa (WDS: espectrometría de dispersión de longitud de onda de rayos X).

2.3.1. Preparación de muestras

Se tomaron diez fragmentos de olivino, de los cuales cinco fueron montados en un soporte para el análisis cualitativo y los otros cinco en una base de acrílico siguiendo una técnica especial de pulido para el análisis cuantitativo.

Se mapearon 26 puntos para el análisis WDS de las muestras de olivino, ya que algunos de los fragmentos contenían inclusiones y zonas irregulares que se consideraron importantes. El proceso de montaje, pulido y recubrimiento necesario para la lectura en la microsonda fue el siguiente:

2.3.2. Olivino para EDS

- Se eligieron algunos fragmentos del mineral con ayuda de un microscopio estereoscópico (Fig. 8a), los cuales se montaron con cinta doble cara en portaobjetos y se realizaron esquemas de todos los fragmentos para tener identificado cada punto de lectura.
- Una vez montadas las muestras, se mandaron recubrir con grafito al Laboratorio de preparación de muestras del Departamento de Geoquímica del Instituto de Geología, UNAM (Figs. 8b y 9).



Figura 8. *Proceso de preparación de muestras para análisis EDS. (a) selección de los fragmentos en el microscopio estereoscópico, (b) plancha de recubrimiento de muestras.*



Figura 9. Equipo para el recubrimiento de muestras con grafito.

2.2.3. Olivino para WDS

La preparación de los minerales para este análisis se llevó a cabo en el taller de laminación del Instituto de Geología, UNAM. El procedimiento de preparación se describe en los siguientes puntos:

- Las muestras se montaron en una base de acrílico perforada (Fig. 10).
- Antes de colocar las muestras en el acrílico se preparó una capa de resina en la base. La resina se elaboró mezclando 5 mL de resina cristal con los promotores K200 (10 gotas) y otro con coloración morada (2 gotas); la mezcla se vació dentro del acrílico tratando de llenar aproximadamente 1 cm y se dejó secar por espacio de 15 a 20 minutos.
- Cuando la resina estuvo seca se colocaron las muestras cuidando que las caras que se deseaba analizar quedaran hacia arriba.
- Posteriormente, se fijaron con resina loctite, y se dejaron secar al sol por 10 minutos. El tiempo deseado puede variar por ello hay que revisar que la resina esté bien seca antes de continuar con el siguiente paso.
- Se comenzó el pulido de la muestra utilizando un abrasivo de primer pulido en la máquina de pulido rudo para dejar la superficie lo más plana posible.
- El siguiente paso de pulido fue con lijas de agua, primeramente con grano 1000 y luego con grano 2000.

- Por último, se pulió con abrasivos de diamante en máquina con tamices de 3 μm y 1 μm para lograr el pulido en espejo.
- Al finalizar el proceso de pulido se envió a recubrir la muestra al laboratorio de preparación de muestras como se hizo con las muestras para EDS.



Figura 10. Acrílicos con muestras de olivino para análisis WDS.

2. 4. Procedimientos

2.4.1. Producción de agua tridestilada

La preparación de disoluciones requiere de alto grado de limpieza, por ello fue necesario utilizar agua tridestilada para evitar la presencia de la mayor cantidad de impurezas. Para el proceso de destilación de agua se vierte agua bidestilada comercial a una disolución preparada con 1 g de permanganato de potasio (KMnO_4) y 1 g de hidróxido de sodio (NaOH) por cada litro de agua (disolución morada), ésta se destila pasando a un matraz que contiene 0.5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 1 g de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) por litro de agua (disolución amarilla), este segundo matraz vuelve a destilar el agua y pasa aun tercer matraz el cual contiene sólo agua; en éste se destila nuevamente y finalmente pasa a un matraz colector (Fig. 11). El agua colectada en el último matraz se vierte a un frasco de cristal ámbar y se utiliza para la preparación de muestras.



Figura 11. *Sistema de destilación de agua.*

2.4.2. Preparación de las disoluciones

Con el ácido acético (glacial), marca Baker, pureza 97.7%, se preparó una disolución a una concentración de 0.1 M, a partir de la cual se hicieron diluciones (0.01, 0.001 y 0.0001 M) que fueron inyectadas en el cromatógrafo para contar con un parámetro estimado de referencia sobre el comportamiento de la molécula y de esta forma definir una concentración adecuada para trabajar. De esta forma se decidió trabajar con una concentración de 0.01 M. Se preparó una disolución acuosa de ácido acético con dicha concentración, utilizando agua tridestilada ya que las muestras para irradiar requieren de la mayor pureza posible.

2.4.3. Preparación de muestras sin olivino para irradiar

Se prepararon ocho muestras en jeringas de irradiación. Se colocaron aproximadamente 5 mL de la solución de ácido acético 0.01 M, en cada una; posteriormente, la disolución se burbujeó con argón durante 15 minutos para desplazar el oxígeno. Al finalizar este proceso, cada jeringa se selló con parafilm.

2.4.4. Preparación de muestras con olivino para irradiar

Se siguió el mismo procedimiento de preparación que las muestras sin olivino, con la diferencia del tipo de contenedores, en este caso se usaron tubos de cultivo con tapa de rosca.

La proporción disolución-mineral fue de 5:1, es decir 5 mL de disolución por 1 g de mineral, esto para el primer experimento en el que solo se utilizaron fragmentos de 4 mm (en promedio). Para un segundo experimento, se irradiaron muestras con la fase acuosa y la mineral con gradiente de tamaños (4 mm, 2 mm y 34 μm). Las muestras se prepararon conservando las mismas proporciones pero las cantidades que tomaron fueron menores (2 mL de disolución por 0.4 g de mineral) debido a que la fragmentación del mineral fue complicada.

2.4.5. Preparación de muestras para termólisis

Para los experimentos de termólisis se utilizaron tubos especiales de vidrio que se mandaron a hacer *ex profeso* para evitar la pérdida de muestra por evaporación. Los tubos tienen la característica de tener una boquilla esmerilada (Fig. 12a). Esta boquilla se une a otra junta, también esmerilada, que tiene una válvula de escape de aire, de tal forma que el tubo puede ser conectado a una línea de vacío; entre las juntas se pone un poco de grasa de vacío (lubricante de juntas esmeriladas especial para material de cristal para alto vacío, marca Dow Corning®) para evitar fugas.

En el caso de las muestras con olivino, al igual que las que se prepararon para irradiar se guardó la proporción 5:1; en este caso, debido a la capacidad del tubo, se utilizaron sólo 3 mL de la disolución, para lo cual se usaron 0.6 g del mineral. En cuanto a las muestras sin mineral sólo se tomó la alícuota de 3 mL. Una vez selladas las muestras, debieron permanecer con la válvula cerrada para ser sometidas a un tratamiento de degasificación (ver Apéndice). Posteriormente a la degasificación las muestras, fueron colocadas en el sistema de calentamiento con tolueno (Fig. 12b).

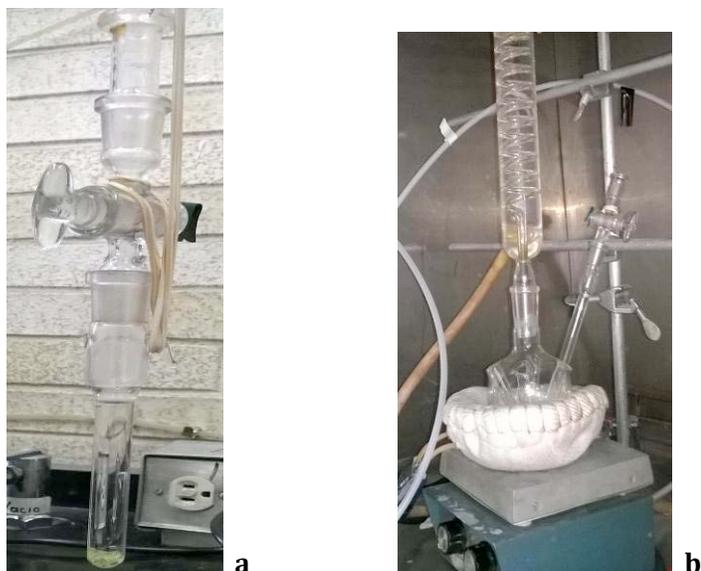


Figura 12. (a) *Muestra en línea de vacío*, (b) *sistema de calentamiento*.

2.4.6. Preparación de muestras para adsorción

Se realizaron dos series de experimentos: una con olivino y la otra con una arcilla (montmorillonita de Na).

En las muestras con olivino, debido a la dificultad para romper el mineral, se decidió preparar cada muestra con 2 mL de disolución por 0.4 g de mineral, conservando así la proporción 5:1 que se utilizó a lo largo del trabajo. Para las muestras con arcilla se tomó 1 g de mineral en 5 mL de disolución. Las muestras preparadas se mantuvieron en agitación durante diferentes tiempos.

Tanto para los experimentos con olivino como para los de arcilla se prepararon dos series de muestras, unas con pH ácido (3.5), el pH de la disolución de ácido acético; para las otras muestras se agregaron gotas de NaOH diluido para ajustar el pH en 12.

2. 5. Irradiación

Todas las muestras preparadas para irradiar se enviaron a la fuente Gamma-beam 651-PT, localizada en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM (Fig. 13).

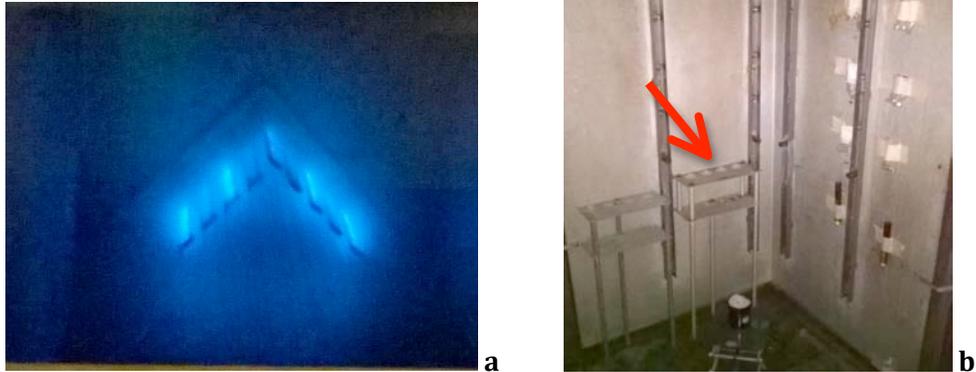


Figura 13. (a) Fuente de ^{60}Co del ICN, (b) estructura de aluminio (flecha), donde se colocan las muestras que se irradian.

Las dosis a las que se irradiaron las muestras fueron lo más aproximadas posibles tanto para las muestras sin mineral como para las que sí contenían mineral. El primer experimento de irradiación, en donde se utilizó como fase mineral únicamente fragmentos de 4mm, se observa en la Tabla 4.

Tabla 4. Dosis para irradiación de muestras (primer experimento).

Tipo de muestra		Dosis (kGy)
Sin mineral	Con mineral	
1	1	0
2	2	9.63
3	3	19.29
4	4	38.54
5	5	67.45
6	6	92.27
7	7	134.90
8	8	147.63

Para la irradiación con gradiente de tamaños se eligieron solo cuatro dosis como se ve en la Tabla 5.

Tabla 5. *Dosis para irradiación de muestras con gradiente de tamaños (segundo experimento).*

Tamaños/No. de muestras			Dosis (kGy)
4 mm	2 mm	34 μ m	
A	B	C	0
1	2	3	19.29
4	5	6	67.45
7	8	9	92.27
10	11	12	184.54

2. 6. Termólisis

Como en los experimentos de irradiación se prepararon dos tipos de muestras, una solo con la disolución de ácido acético 1×10^{-2} M y la otra con la fase mineral en las proporciones ya mencionadas. En cada tipo de muestra se probó distinto tiempo de calentamiento: 24, 48 y 120 h.

El sistema que se utilizó fue uno de recirculación de tolueno (punto de ebullición 95°C) al que se le adaptaron matraces de bola con cuatro pozos que fueron calentados hasta que se lograra el punto de ebullición del solvente. Las muestras se colocaron en los pozos una vez que el tolueno ebullicía y permanecieron ahí hasta que se cumplieron los tiempo establecidos (Fig.14).



Figura 14. *Sistema de calentamiento.*

2. 7. Análisis de muestras

Una vez que las muestras fueron expuestas a la radiación o calentadas, se analizaron por cromatografía de gases (CG) tanto para el seguimiento de la descomposición de la molécula analito como para la identificación de los productos formados.

El equipo de CG modelo SRI 8610C se encuentra en el Laboratorio de Química de Radiaciones del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM y cuenta con una columna capilar Restec, modelo MXT-volátiles, RS (catálogo) 70922-273. El flujo de gases que utiliza este cromatógrafo es: nitrógeno 8 psi, hidrógeno 19 psi y aire 7 psi. La temperatura del inyector es de 270°C y la del detector de 220°C. El régimen de temperatura con el que realizaron los análisis fue una isoterma a 130°C en el caso del seguimiento de la descomposición del ácido acético y para la identificación de productos se programaron rampas de temperatura comenzando en 55°C manteniéndose por 5 min, posteriormente elevándose de 5 en 5°C hasta llegar a 210°C. La cantidad de muestra inyectada por análisis fue de 2 μ L.

2.7.1. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

Esta técnica (CG-EM) se utilizó para identificar algunos de los productos formados por la radiólisis. El equipo cromatográfico usado es de la marca Agilent Technologies, modelo 6850 Network CG System, el cual está acoplado a un detector de masas de la misma marca,

modelo 5975C VLMSD con detector de triple eje. La columna es una capilar de alta resolución para cromatografía de gases, HP-5MS ultra inerte, Agilen, 1909IS-433E de 30 m, serie US9204767H, sus márgenes de temperatura son de -60°C a 325°C (máx. 350°C) y utiliza He como gas acarreador con un flujo de 1 mL/min.

2.7.2. Preparación de ésteres

La formación de ácidos carboxílicos y algunos de sus derivados pueden no ser volátiles y por ello, no pudieron ser identificados directamente por cromatografía de gases, motivo por el cual fue necesario esterificar (ver Apéndice). La esterificación se realizó con estándares de los productos que se han publicado se forman en el proceso de radiólisis según la literatura. También se prepararon ésteres de las muestras después de ser irradiadas y calentadas. Todos los ésteres fueron analizados por cromatografía de gases, de esta manera se pudieron identificar los productos comparando los tiempos de retención de los estándares con los de los ésteres de las muestras.

2. 8. Pruebas de adsorción

Las adsorciones del ácido acético se llevaron a cabo en dos series, una con pH 3.5 y otra con pH 12. En cada serie se prepararon cuatro muestras que se agitaron a diferentes tiempos (0.5, 1, 2 y 4 h) como lo indica la Tabla 6.

Tabla 6. *Experimentos de adsorción de ácido acético en olivino, muestras con diferentes tamaños de grano de mineral.*

Tamaños	Tiempos (h)				Tiempos (h)			
	0.5	1	2	4	0.5	1	2	4
4 mm	pH 3.5				pH 12			
2 mm								
34 µm								

Los tubos que se utilizaron para estos experimentos fueron tubos de centrífuga de polialómero, marca Beckman tamaño 16 x 76 mm, capacidad 13.5 mL.

Los experimentos de adsorción del ácido acético en montmorillonita también se realizaron a diferentes tiempos y pHs, como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Experimentos para determinar la adsorción de ácido acético en montmorillonita de sodio.

Tiempos (h)				Tiempos (h)			
0.5	1	2	4	0.5	1	2	4
pH 3.5				pH 12			



Figura 15. Experimentos de adsorción, se muestra el agitador con muestras.

La agitación se llevó a cabo en un agitador Multi-Tube Rotator, Marca Thermo Scientific (Fig. 15).

El pH se midió antes y después de agitar las muestras. Una vez finalizado cada experimento se analizó el sobrenadante por CG. En el caso de las muestras con arcilla y con el olivino de 34 μm , se realizó una separación por centrifugación en un equipo marca Allegra™ 64R Centrifuge Beckman Coulter. Las muestras con arcilla se centrifugaron 10 minutos a una velocidad de 1200 rpm y las muestras con olivino se centrifugaron 5 minutos a la misma velocidad.

Todos los experimentos se realizaron por duplicado con la finalidad de verificar la reproducibilidad de los resultados.

2. 9. Modelos computacionales

Para las simulaciones computacionales se usó el programa Hyperchem 7.01 (Hypercube. Inc. Canada). Este programa se usa para tener una aproximación del comportamiento energético de los sistemas simulados: desde su estructura hasta el estudio de la naturaleza de sus enlaces químicos. Primeramente se modelaron nuestros sistemas (de una a cinco moléculas de ácido acético (acetato de sodio en su caso) y la interacción de estas unidades con una celda unidad de olivino, Tabla 8) con el método de mecánica molecular (MM+) en el cual se considera a las moléculas como una colección de partículas y la unión entre ellas se simula mediante la aproximación de resortes como enlaces moleculares (Nicolás *et al.*, 2006). Este método da información sobre el arreglo espacial de las moléculas de acuerdo a la energía global del sistema. Posteriormente, se modelaron sistemas con los métodos semiempíricos PM3 y AM1; en los métodos semiempíricos se simula el movimiento de un sistema de partículas y sus potenciales de interacción considerando electrones externos, por lo que se pueden calcular las entalpías de formación de compuestos. Los datos de los modelos computacionales se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. *Métodos para los modelos moleculares.*

Modelo	Método de análisis		Energía
	Mecánico	Semiempírico	
Moléculas de ácido acético.	MM+	PM3	ΔG y ΔH
Moléculas de ácido acético con una celda unidad de forsterita.	MM+	PM3	ΔG y ΔH
Moléculas de ácido acético irradiado.	—	PM3	ΔG y ΔH
Moléculas de ácido acético con una celda unidad de forsterita irradiados.	—	PM3	ΔG y ΔH
Moléculas de acetato de sodio.	MM+	*NP	ΔG y ΔH
Moléculas de acetato de sodio con una celda unidad de forsterita.	MM+	*NP	ΔG

*NP significa que no fue posible realizar ese análisis

Las moléculas de ácido acético y acetato de sodio se construyeron en el programa Hyperchem. La celda unidad se obtuvo en Nord et al. (2015), con dimensiones: a 8.09 Å, b 6.58 Å y c 4.61 Å y se editó para que fuera químicamente completa, respetando los parámetros cristalográficos y estequiométricos.

El proceso de las simulaciones computacionales se detalla en los siguientes puntos:

1.- Tanto las moléculas de ácido acético y acetato de sodio, como la celda unidad de forsterita se optimizaron mediante el campo de fuerza MM+, debido a que este método es el más general para relajar las estructuras químicas y comenzar a hacer cálculos de optimización geométrica. Se hicieron ciclos de optimización de geometría y dinámica molecular para obtener las mínimas energías en las conformaciones con los siguientes parámetros: MM+ (campo de fuerza), Polak-Ribiere como gradiente conjugado y un gradiente de raíz cuadrática media (RMS) de $0.0001 \text{ kcal } \text{Å}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

2.- Posteriormente se relajaron los enlaces covalentes en dinámica molecular para optimizar las estructuras y obtener los mínimos de energía locales (tamaño de paso de 0.001 ps, y una temperatura de simulación de $\sim 300 \text{ K}$) de las moléculas y de la celda unidad del mineral.

3.- Una vez optimizadas las moléculas y la celda unidad, se iniciaron las primeras simulaciones con el método de mecánica molecular MM+. Por un lado se modelaron sistemas en donde se incluyeron de una a cinco moléculas de ácido acético únicamente y luego éstas en presencia de la celda unidad del olivino (forsterita). Las modelaciones con la molécula de acetato de sodio se realizaron de la misma forma en que se simuló con las moléculas de ácido acético.

4.- Dentro del método MM+, se realizaron tres ciclos de optimización geométrica-dinámica molecular de cinco picosegundos cada uno; se definió este tiempo para todas las simulaciones porque fue en el que ya no se observó variación en la energía de las moléculas, sin embargo, la duración de cada simulación fue distinta de acuerdo al método que se utilizó y a la cantidad de moléculas en cada simulación. En particular en los métodos semiempíricos la duración de las simulaciones fue mayor. Los componentes predeterminados del método no fueron modificados.

5.- Al finalizar las simulaciones con el método MM+ se tomaron las energías totales de cada uno (ΔG en kcal/mol) y se graficaron.

6.- Posteriormente se realizaron las simulaciones con el método semiempírico PM3. Estos modelos se simularon de la misma manera que con el método MM+, primeramente, solo las moléculas de ácido acético y acetato de sodio y después éstas moléculas con una celda unidad de forsterita.

7.- Como en el método de mecánica molecular, se realizaron tres ciclos de optimización geométrica-dinámica molecular de cinco picosegundos cada uno, de los cuales se obtuvo la energía de formación (ΔH) de cada sistema y se graficaron los datos.

8.- Para las simulaciones con la interacción de la radiación se recurrió al método semiempírico PM3, ya que éste permite modificar la estructura electrónica interna para simular la interacción de la energía de radiación en el sistema. La modificación que se realizó fue el número de giro del electrón (multiplicidad del spin) a 2 y la carga total -1. Las moléculas se arreglaron de la misma manera que en los modelos antes descritos, de una a cinco moléculas solas y luego en interacción con la celda unidad de la forsterita. Estas simulaciones se realizaron solo con los modelos de moléculas de ácido acético y con la celda unidad del mineral.

9.- Una vez terminadas las simulaciones con los sistemas irradiados, se obtuvieron los valores de ΔH correspondientes y se graficaron.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

3. 1. Caracterización de minerales

3.1.1. Análisis EDS

Como parte del análisis EDS, se digitalizaron las imágenes de algunos de los fragmentos de olivino (Fig. 16). En éstas imágenes podemos apreciar inclusiones de cromita (flechas) las cuales estan compuestas principalmente por aluminio y cromo.

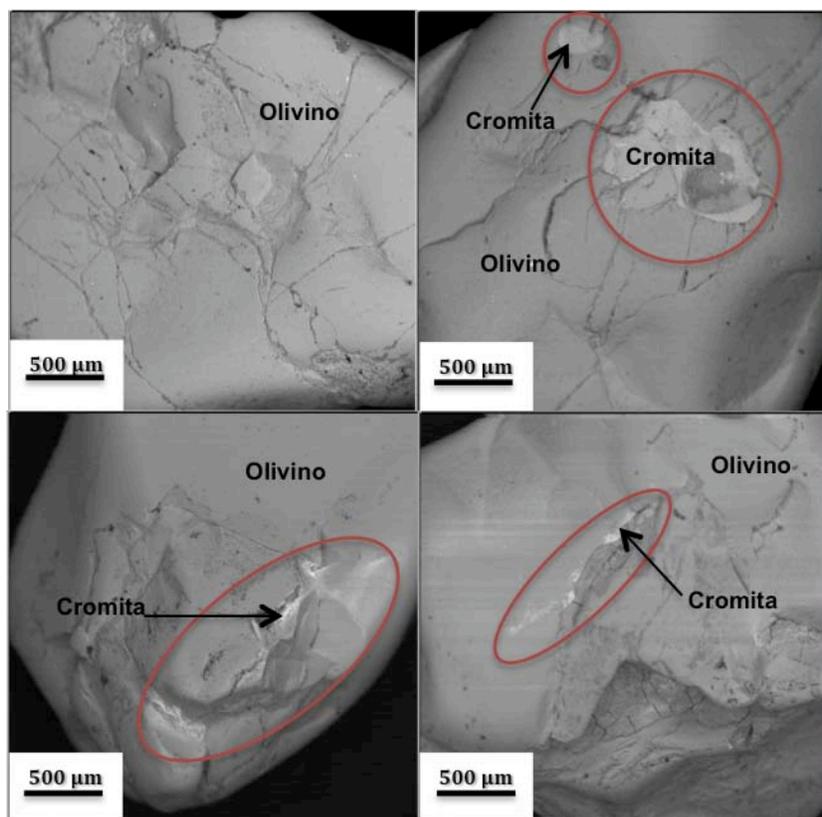


Figura 16. Fotomicrografía de fragmentos de olivino tomados en la microsonda. Se muestra el olivino y las inclusiones de cromita.

En la Fig. 17 se muestra un gráfico representativo de los análisis EDS en el cual se puede observar que el magnesio es el elemento más abundante, seguido por el silicio y el hierro; en un análisis más detallado (WDS) se identificó la presencia de otros elementos así como sus proporciones específicas.

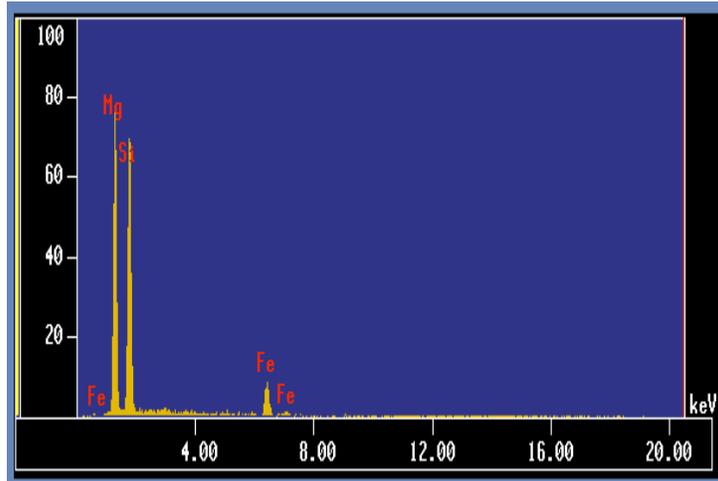


Figura 17. Análisis EDS. Se muestra el contenido elemental de los olivinos en cuentas por keV.

3.1.2. Análisis WDS

Para este análisis, la microsonda se calibró con estándares para la lectura de cada mineral y a partir de éstos se analizó cada muestra. Los resultados del análisis están dados en porcentaje en peso de óxidos como se observa en la Fig. 18, que muestra la composición del olivino con el que se trabajó.

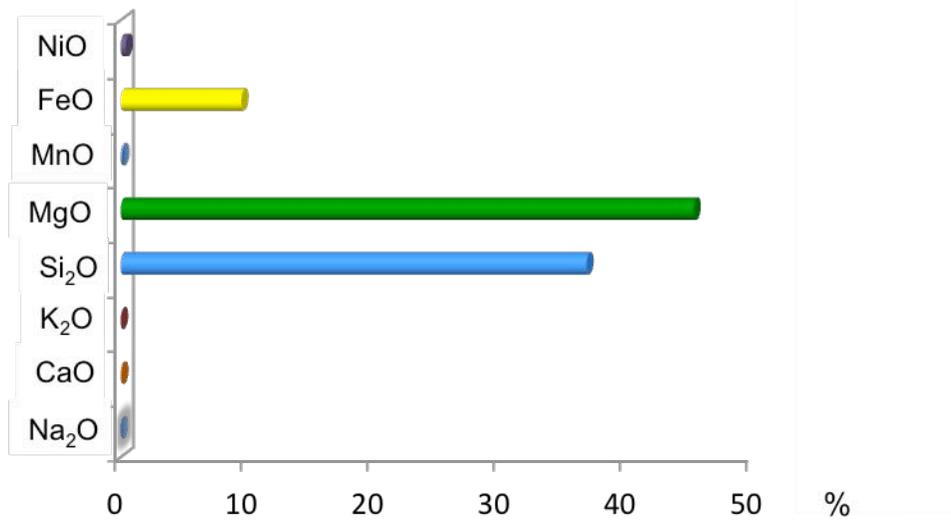


Figura 18. *Análisis cuantitativo promedio (WDS) del olivino.*

Cada porcentaje se determinó calculando el promedio de 26 puntos analizados. Se normalizaron los datos omitiendo el contenido de la cromita (Al_2O_3 y Cr_2O_3) debido a que ésta es una inclusión que no pertenece a los olivinos. Aunque la cromita suele encontrarse frecuentemente como granos pequeños en silicatos (como los olivinos) y en la serpentina, esta no pertenece a los olivinos por ello se considera una impurezas que no debe ser incluida en el contenido elemental del mineral. Los valores normalizados de los estándares y los valores de las muestras analizadas se pueden ver en la Tabla 9.

Tabla 9. *Análisis elemental de los estándares y muestras analizadas.*

Óxidos	Estándares (%)	Muestras (%)
Na ₂ O	0.0003	0.01
CaO	0.32	0.05
K ₂ O	0.024	0.02
SiO ₂	41.80	39.92
MgO	50.45	49.10
MnO	0.113	0.14
FeO	7.64	10.33
NiO	0.40	0.43
Totales	<i>100.74</i>	<i>100.00</i>

Los datos indican que el tipo de olivino con que se trabajó es una forsterita debido al alto contenido de magnesio, característico de este mineral.

La composición química de la forsterita, de acuerdo con Deer *et al.*, 1982, es:

SiO ₂	41.72 %
FeO	1.11 %
MgO	57.83 %
<hr/>	
Total	100.66 %

El contenido rebasa el 100% debido a las impurezas que contiene el mineral.

3. 2. Radiólisis

Las muestras fueron irradiadas comenzando por dosis bajas y después la dosis se fue aumentando de manera paulatina, con la finalidad de observar cómo se iba descomponiendo la molécula, primeramente el ácido acético solo y después en presencia del mineral.

Esta primera parte experimental fue diseñada para determinar el papel que juega el mineral en la descomposición del ácido acético.

El análisis cromatográfico consistió en evaluar la concentración remanente de la disolución de ácido acético en cada una de las muestras irradiadas. Los valores porcentuales promedio de las áreas remanentes del primer experimento así como los valores de los experimentos de la radiólisis del ácido acético con los diferentes tamaños del mineral se muestran en la Fig. 19.

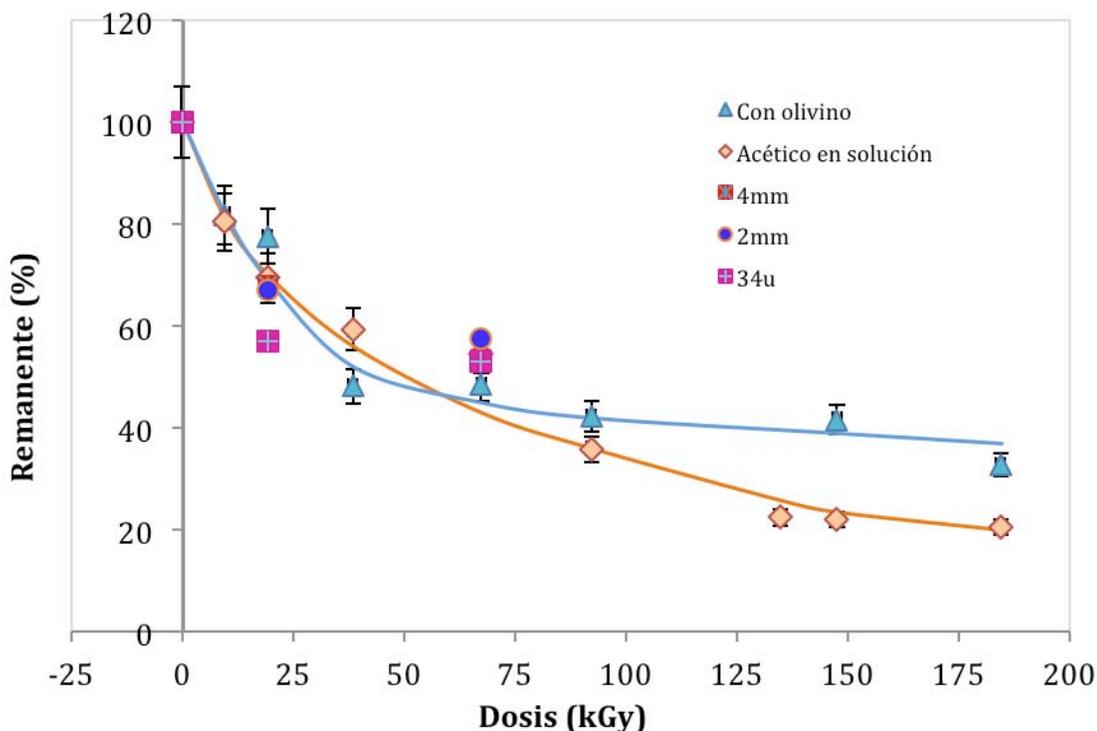


Figura 19. Descomposición por efecto de la radiación del ácido acético en solución y en presencia de olivino.

El experimento con gradiente de tamaños, fue diseñado puesto que se quería conocer si al aumentar la superficie de contacto de la superficie sólida ocurría un cambio en la respuesta del sistema al ser irradiado; por ello, se consideró importante incluir en la misma representación gráfica todos los resultados de los experimentos irradiados para facilitar la comparación entre ellos.

En términos generales, se aprecia que al aumentar la dosis disminuye la concentración del analito en ambos sistemas; tanto si el acético está en solución, como si se le irradia en presencia del mineral (Fig. 19). Sin embargo, se aprecia una cierta resistencia a la descomposición en las muestras irradiadas con olivino.

La dispersión en los datos obtenidos de los experimentos con gradientes de tamaño puede ser debido a que la proporción en la que fueron preparadas esas muestras fue menor en relación a la primera parte experimental, como lo podemos ver en la gráfica en 67.45 kGy; por esta misma razón los remanentes de la molécula analito en las dosis 92.27 kGy y 184.54 kGy no fueron incluidos (Fig. 19).

En dosis cercanas a 150 kGy se identificó un aumento en el remanente del ácido acético en el sistema con mineral, el cual puede ser explicado por la formación de acetaldehído (Fig. 20), este compuesto aunque es un producto común en la radiólisis del ácido acético que se forma aún a dosis bajas sin embargo, no es hasta que se irradia a dosis más altas que su formación es detectable.

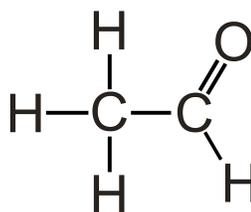


Figura 20. Estructura química del acetaldehído.

El análisis por CG-EM nos permitió corroborar la presencia de acetaldehído en las muestras que presentaron el aumento de área (Fig. 21). La razón por la que no pudo identificarse este compuesto en CG es que el ácido acético (acetato debido a su disociación en el agua) muestra una señal en el mismo tiempo de retención que el acetaldehído (es decir que el ácido acético eluye con el acetaldehído); por lo tanto no se puede hacer una distinción entre las moléculas, pues la columna cromatográfica empleada no puede separar estos compuestos; además, el detector usado es de ionización de flama, lo cual hace más sensible el análisis a compuestos reducidos; así, la señal del acetaldehído es enmascarada por el ácido acético pero su presencia se hace evidente a altas dosis (150 kGy). La disminución a 180 kGy puede deberse a que el acetaldehído comienza a radiolizarse.

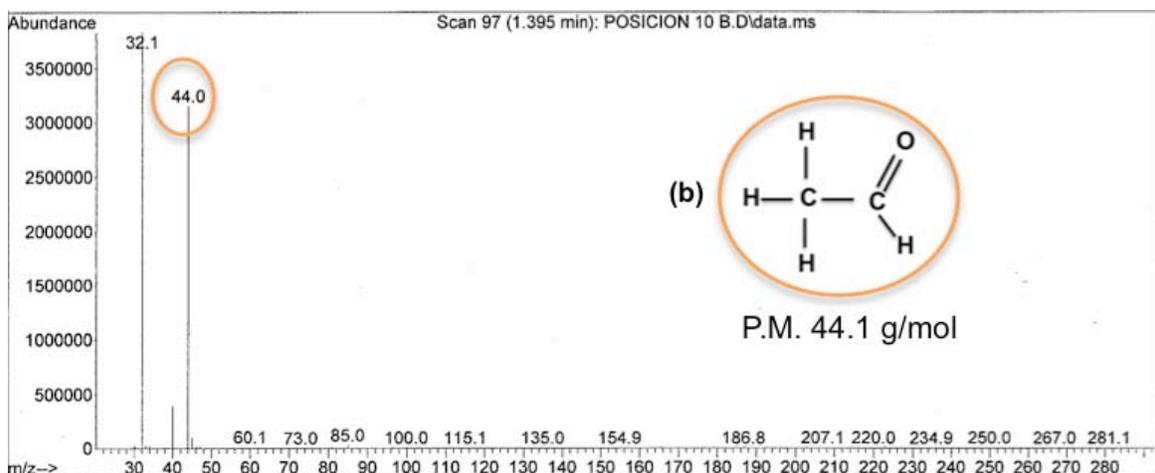


Figura 21. Espectro de masas del acetaldehído, (b) molécula de acetaldehído.

El comportamiento observado en la radiólisis del ácido acético en presencia del olivino, hace suponer que existe algún tipo de interacción entre la superficie sólida y la molécula en solución acuosa. Por lo anterior, es necesario conocer la estructura cristalina del mineral (Fig. 22) con el que se está experimentando y acudir a otros métodos analíticos como las adsorciones y la química computacional para disponer de herramientas complementarias que nos ayuden a entender el sistema que estamos estudiando.

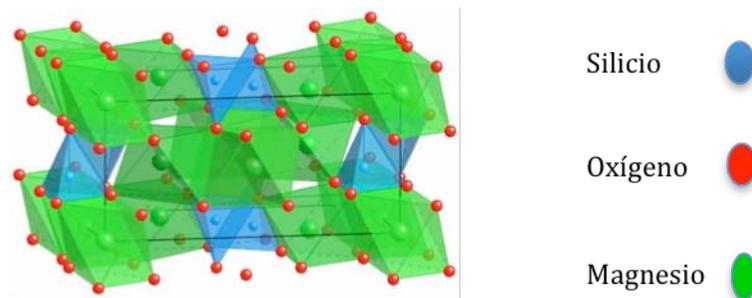


Figura 22. Estructura cristalina de la forsterita, (tomado de CrystalMaker, 2015).

3. 2. 2. Identificación de productos

Para identificar los productos formados por la radiólisis del ácido acético se analizaron por CG los estándares y las muestras irradiadas esterificadas y se compararon los tiempos de retención en los cromatogramas para localizar la presencia de distintos ácidos. Los ácidos

identificados fueron: malónico, succínico, tricarbálico y cítrico (Fig. 23). Además se analizaron las muestras esterificadas por GC-MS, en donde se demostró la presencia de ácido succínico (en su forma de éster, dimetil succinato) como principal producto de la radiólisis del ácido acético (Fig. 24).

Debido a la baja concentración de las disoluciones ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$), la identificación de los productos formados (por las dos fuentes de energía) se dificultó. Por ello, los procesos de irradiación, calentamiento y preparación de ésteres se desarrollaron con gran cuidado, tratando así de evitar la menor pérdida de los productos formados.

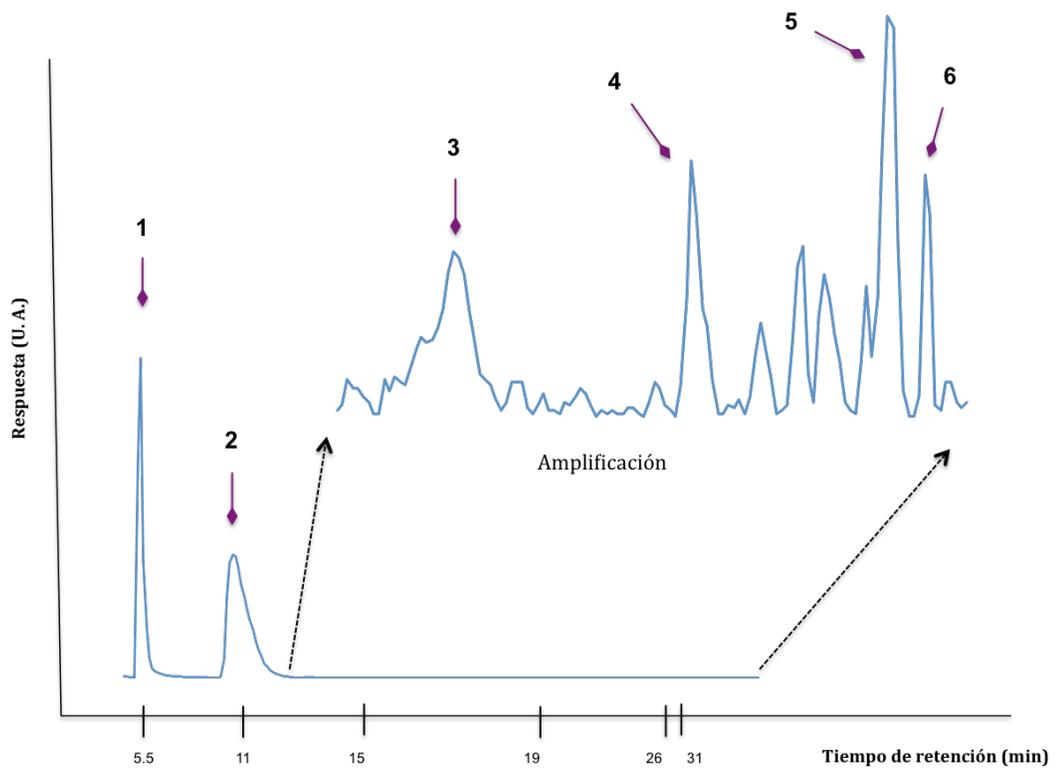


Figura 23. Cromatografía de gases de los productos identificados por irradiación del ácido acético (38.54 kGy). (1) Metanol, (2) tolueno, (3) ácido malónico, (4) ácido succínico, (5) ácido tricarbálico, (6) ácido cítrico.

La identificación de tolueno y metanol se debe a que la esterificación se realizó con esos dos disolventes. Todos los ésteres se evaporaron a un volumen de 0.5 mL con la finalidad de cuantificar los productos. Sin embargo, como ya se mencionó, la baja

concentración de las disoluciones complicó la identificación y en consecuencia la cuantificación no pudo realizarse.

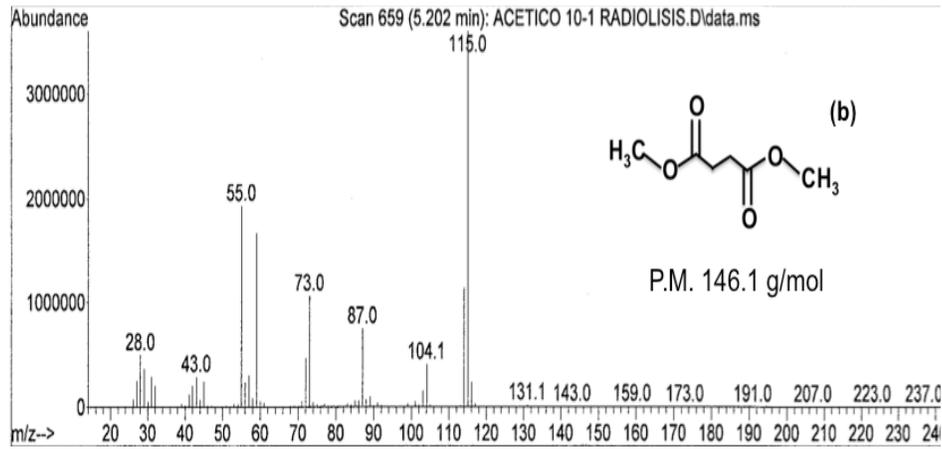


Figura 24. Espectro de fragmentación del éster dimetil succinato en una muestra irradiada (19.27 kGy), (b) molécula de dimetil succinato.

3. 3. Termólisis

La descomposición del ácido acético por efecto de la temperatura se puede observar en la Fig. 25.

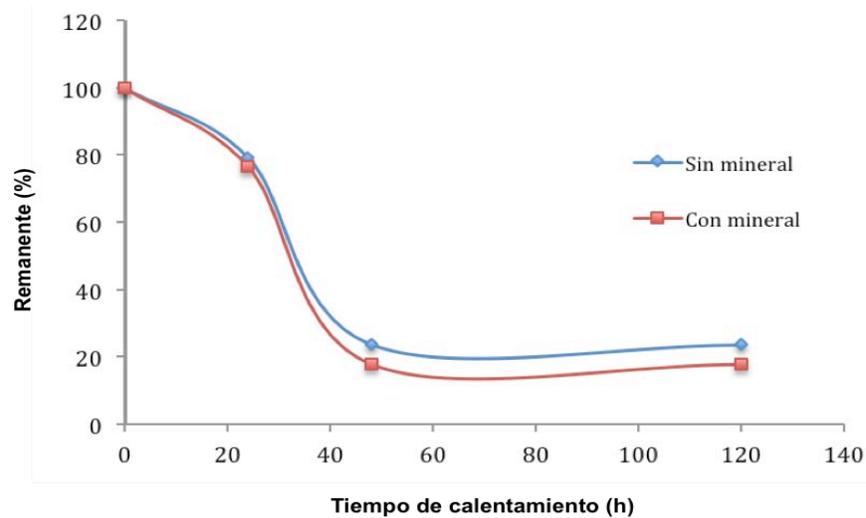


Figura 25. Descomposición del ácido acético por efecto del tiempo de calentamiento a temperatura constante (95 °C).

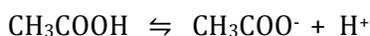
El ácido acético se descompone considerablemente en las primeras 50 horas de calentamiento. Después de ese periodo, solo queda el 18% del inicial. Luego de 120 horas de calentamiento el remanente de ácido acético permanece sin cambio, posiblemente debido a su regeneración.

En cuanto a la identificación de productos, la concentración de las disoluciones fue una limitante, como ya se mencionó, y a diferencia de los ésteres de las muestras irradiadas, en los ésteres de las muestras calentadas el análisis de CG no dió señal para identificar los productos que se esperaba encontrar.

3. 4. Adsorciones

Luego de analizar las muestras de los experimentos de adsorción en olivino a pH ácido se observó que los sobrenadantes no presentaron ningún cambio en concentración con respecto a la muestra blanco; esto nos hace suponer que a pHs ácidos no hay adsorción del ácido acético en el olivino, incluso si se aumenta la superficie del mineral (al disminuir el tamaño de grano).

En contraste con el comportamiento de los experimentos con pH ácido, las muestras con pH básico (Fig. 26) mostraron adsorción desde la primera media hora de contacto con el mineral, esta conducta nos hace suponer que la carga neta superficial del olivino es positiva ya que el ácido acético se encuentra disociado a ese pH:



En este caso, es muy probable que la interacción con el mineral genere la formación de puentes de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares ya que los grupos que se propone están rodeando el fragmento cristalino son OHs, asimismo, se pueden formar interacciones electrostáticas entre iones sodio (formados por la disociación del acetato de sodio) y oxígenos que rodean el fragmento del mineral. Puede notarse, además, que la adsorción entre 2 y 4 mm no presentó diferencias significativas (Fig. 26).

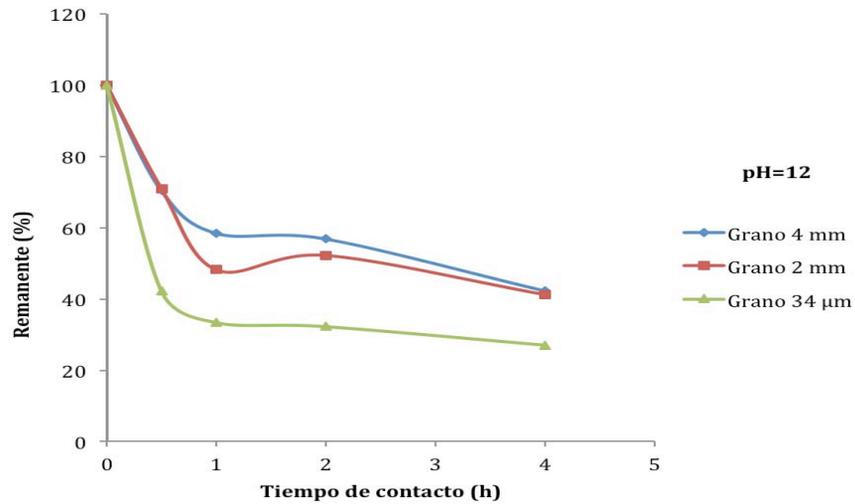


Figura 26. Adsorción del ácido acético en olivino (pH=12); comportamiento con tres tamaños de grano.

Para contrastar la respuesta entre el pH ácido y pH el básico con el grano más fino, se puede ver en la Fig. 27 que el grano más fino fue el que presentó mayor adsorción no sólo en los experimentos con pH 12, también se puede ver la diferencia considerable que hay con el experimento a pH ácido, por lo tanto, no es tan determinante el tamaño de grano, como el pH de la disolución, ya que modificando éste, se originan diferentes especies del ácido acético y así como distintas formas de interacción con el mineral.

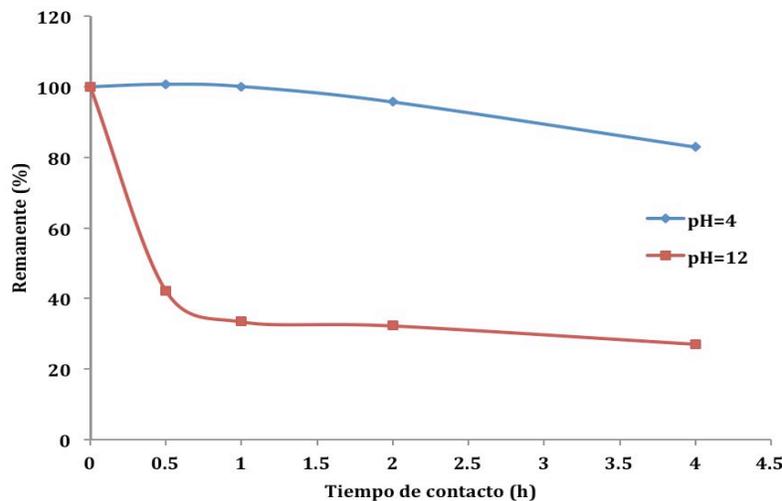


Figura 27. Comparación de la adsorción del ácido acético en granos de olivino de 34 μm a dos diferentes pHs.

Los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción con olivino nos condujeron a plantear un nuevo experimento de adsorción de ácido acético utilizando una arcilla (montmorillonita de sodio). Esto considerando que las arcillas han sido ampliamente estudiadas dentro del campo de la química prebiótica y que además la montmorillonita de sodio en particular es la más abundante por ser el sodio el catión más abundante en los océanos actuales.

Las pruebas de adsorción que se realizaron con montmorillonita de sodio (Fig. 28) presentaron un comportamiento contrario al de los experimentos con olivino; debido a que el mecanismo de adsorción con pH ácido es principalmente por intercambio iónico en las arcillas, así, el remanente de ácido acético disminuyó considerablemente conforme aumentó el tiempo de exposición con el mineral en relación con la adsorción a pH básico, en el que el ion sodio (formado por la disociación del acetato de sodio), no entra en competencia con el catión de sodio interlamina de la arcilla, es decir que no hay intercambio iónico y la adsorción es menor en este caso.

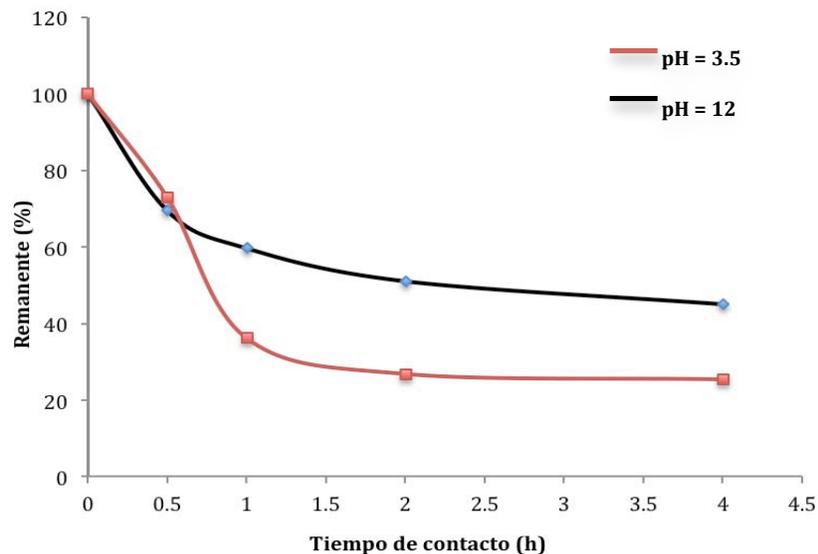


Figura 28. Adsorción de ácido acético (pH 3.5) y acetato de sodio (pH 12) en montmorillonita de sodio.

Todos los experimentos se realizaron por duplicado para comprobar que la tendencia de los resultados es repetible, cuidando que el método se realizara adecuadamente.

3. 5. Modelación computacional

En la Fig. 29 se presenta la celda unidad del olivino (forsterita) que se utilizó para el modelaje computacional en este trabajo.

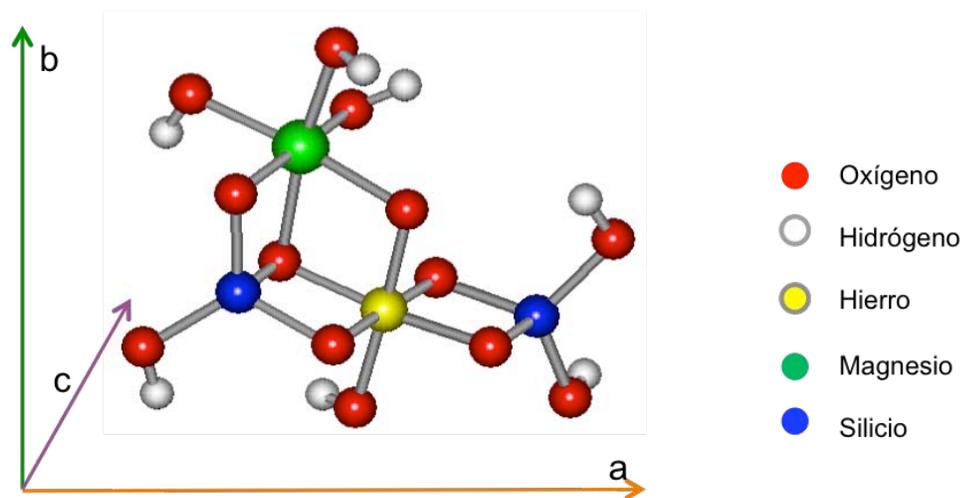


Figura 29. Celda unidad de la forsterita. (a) 8.09 Å, (b) 6.58 Å y (c) 4.61 Å, (Nord et al., 2015, modificado en Hyperchem 7. 01).

Las energías de interacción de las moléculas del ácido acético con la celda unidad de la forsterita, la cual fue analizada con el método MM+, se muestra en la Fig. 30.

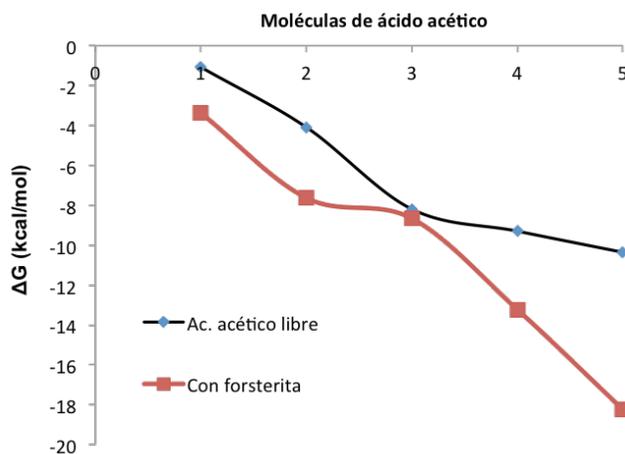


Figura 30. Energía de interacción de moléculas de ácido acético con una celda unidad de forsterita, método MM+.

En cuanto al modelaje con el método PM3, en el que se simularon los sistemas de moléculas de ácido acético con la celda unidad de forsterita, se muestran en las Figs. 31 y 32.

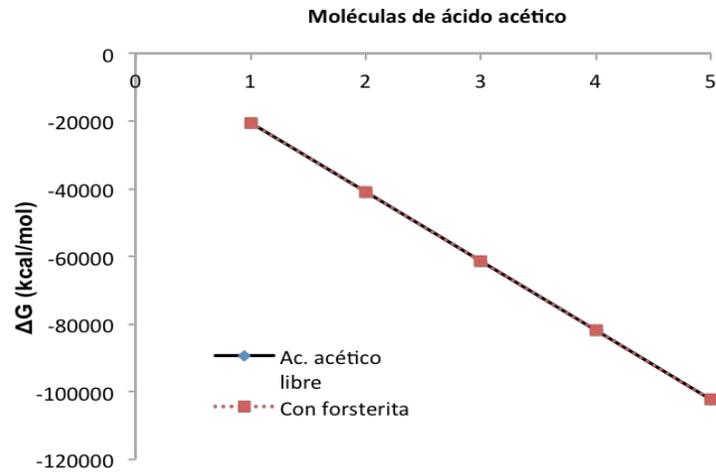


Figura 31. *Energía de interacción de moléculas de ácido acético con una celda unidad de forsterita, método PM3.*

Como puede observarse, la energía de interacción entre las moléculas de ácido acético y la energía de éstas en interacción con el mineral, es la misma cuando se involucran las energías de electrones externos (Fig. 31); la entalpía de éste sistema muestra un comportamiento parecido, notándose un poco más favorecida la energía en presencia del mineral (Fig. 32).

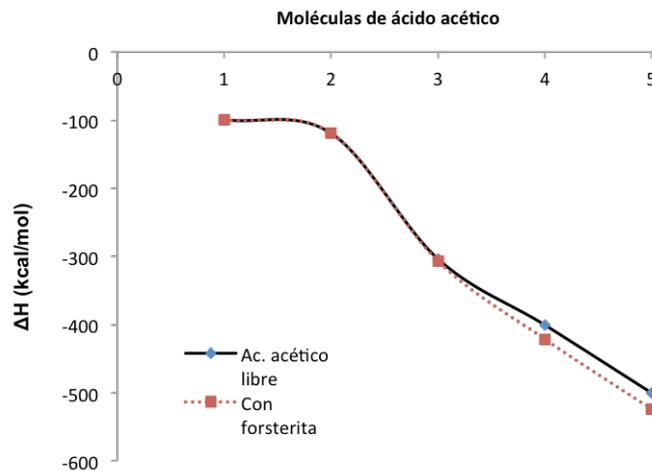


Figura 32. *Entalpía de moléculas de ácido acético con una celda unidad de forsterita, método PM3.*

En términos generales, se observa que las moléculas de ácido acético presentan mayor estabilidad conforme aumenta el número de éstas en el sistema y el patrón de este comportamiento en los dos métodos es muy similar; notándose un comportamiento más estable en presencia del mineral con el método MM+. Asimismo, se obtuvo que la entalpía del sistema tiende a favorecer las interacciones químicas entre las moléculas de ácido acético conforme éstas aumentan.

Experimentalmente, los análisis que se muestran en las Figuras 31 y 32 equivaldrían a un análisis de muestras control, ya que en estos sistemas no se simuló la influencia de energía externa. Es decir, con estos análisis se modeló la interacción entre la molécula orgánica y el mineral exclusivamente. Los modelos en los que se simularon sistemas irradiados se muestran en la Figuras 33 y 34.

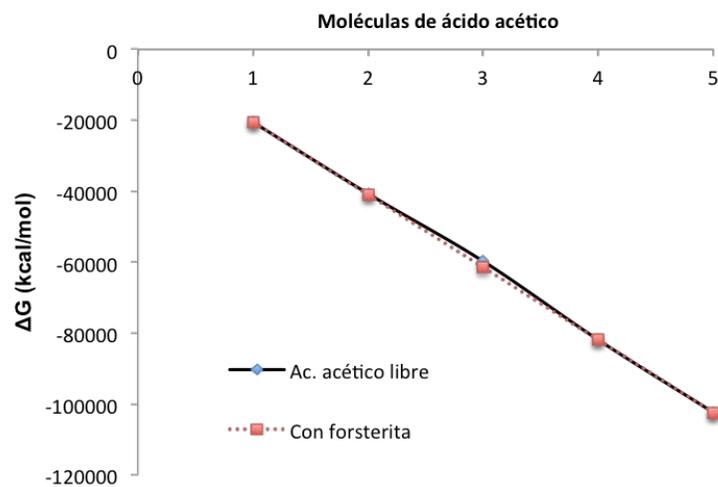


Figura 33. *Energía de interacción de sistemas irradiados con moléculas de ácido acético y una celda unidad de forsterita, método PM3.*

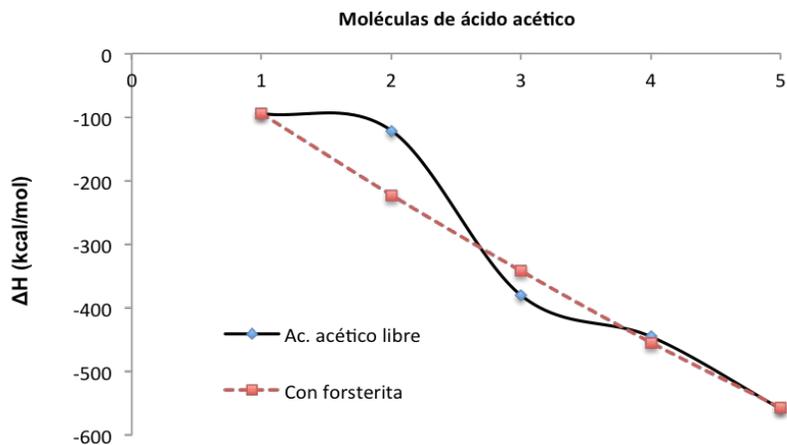


Figura 34. Entalpía los sistemas irradiados con moléculas de ácido acético y una celda unidad de forsterita, método PM3.

En los modelos irradiados se puede ver que la entalpía del sistema se comporta de forma lineal en presencia del mineral con respecto al sistema sin mineral.

Se modeló un sistema con acetato de sodio para tener una referencia del comportamiento de esta molécula en los experimentos de adsorción (Fig. 35), en el cual puede observarse que la energía de interacción entre las moléculas de acetato de sodio y la celda unidad de forsterita, presenta valores de ΔG más negativos (lo cual favorece termodinámicamente la interacción molecular) con respecto a los valores de ΔG debidas a las interacciones entre las moléculas de acetato de sodio solas, esto nos sugiere que la presencia del mineral juega un papel importante en la estabilidad del sistema.

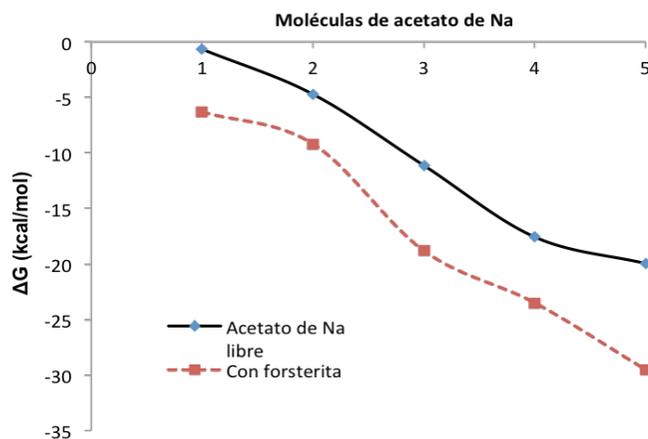


Figura 35. Energía de interacción de moléculas de acetato de sodio y una celda unidad de forsterita, método MM+.

En todos los modelos simulados en Hyperchem, tanto el ácido acético como el acetato de sodio se encuentran en estado gaseoso debido a que las disoluciones tenían que ser muy diluidas en los modelos, ya que, se calculó que corresponden 5,555 moléculas de agua (según la concentración de la disolución experimental, 1×10^{-2} M) por cada molécula de soluto (ácido acético o acetato de sodio), por lo que, no se pudieron modelar en este estudio, sin embargo, es importante considerar las simulaciones de estos sistemas en presencia del disolvente en trabajos posteriores.

Considerando la importancia de la serpentina en los ambientes hidrotermales someros, se realizó un modelo para conocer el comportamiento energético de un sistema de moléculas de ácido acético con una serpentina (fragmento de celda unidad de una lizardita; Mellini, 2015), (Fig. 36), en donde se observó que el comportamiento de la energía es diferente al de los modelos con olivino; este modelo nos da idea de la tendencia que tendrá la energía en este sistema.

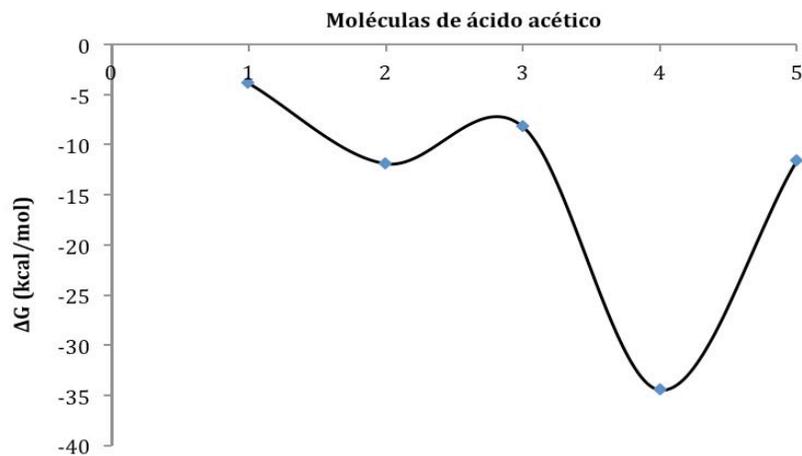


Figura 36. *Potencial termodinámico de moléculas de ácido acético con un fragmento de lizardita. Método MM+*

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y PERSPECTIVAS

A través de la incidencia de energía térmica y radiación en el ácido acético se encontró que este ácido orgánico es precursor de la formación de moléculas importantes en procesos metabólicos. Además de que la interacción de este ácido con la forsterita tiene implicaciones relevantes cuando se involucran otras variables como el pH. Así, a través de simulaciones de las condiciones de un manantial hidrotermal blanco, esta investigación aporta nuevos resultados a favor de la hipótesis que sugiere a los ambientes hidrotermales como contribuyentes en los procesos de la evolución prebiótica.

4. 1. Radiólisis

4.1.1. Descomposición del ácido acético

Como lo respaldan investigaciones previas y como se observó en los resultados obtenidos en esta investigación, el ácido acético en solución se descompone casi por completo por efecto de la radiación. Sin embargo, en el caso de la radiación en presencia del olivino se observa que la descomposición del ácido carboxílico es menor con respecto a la radiólisis sin el mineral. Los resultados sugieren que se produce una interacción entre el mineral y la molécula de ácido acético en el sistema irradiado la cual es evidente a partir de 38.54 kGy, como se pudo comprobar a través de análisis estadísticos (ver apartado 4.1.2.), en los cuales se encontraron diferencias significativas entre el comportamiento de descomposición de los experimentos con y sin mineral.

Los resultados de la radiación del ácido acético con los diferentes tamaños mostraron un comportamiento similar al de la primera parte experimental; sin embargo, es posible que debido a que la proporción disolución-mineral que se utilizó fue distinta con referencia a la primera parte experimental, se produjo una dispersión de los datos que debe ser estudiada con cuidado en estudios posteriores.

Otro aspecto importante que se observó en este trabajo es la variación de pH antes (3.5) y después de someter las muestras a la fuente de irradiación (5 máximo). Estos resultados coinciden con estudios previos en donde se determinó que la descomposición del ácido acético y la formación de productos por efecto de la irradiación, también depende del pH de la disolución. El pH en el que hay una mayor descomposición de este ácido es a pH 4.5; se ha visto que los altos rendimientos en la reacción de acetato con radicales ocurren con dicho valor de pH (Gordeev *et al.*, 2006; Criquet & Karpel, 2011).

4.1.2. Análisis estadístico

Para determinar si las diferencias entre el comportamiento observado entre la presencia del mineral y su ausencia dentro del sistema irradiado, se realizó un análisis de varianza de dos vías (anova de dos factores o varianza de Fisher) ya que este análisis permite estudiar simultáneamente los efectos de dos variables. Posteriormente se realizó una prueba de Bonferroni, la cual consiste en hacer comparaciones múltiples, en este caso el sistema sin olivino contra el sistema con olivino; esta prueba define que hay diferencia significativa cuando $P < 0.001$. El análisis estadístico fue realizado en el programa GraphPad Prism, versión 5. En la Fig. 37 se muestra la gráfica en donde se enfatiza con un asterisco los puntos en los que se encontraron diferencias muy significativas.

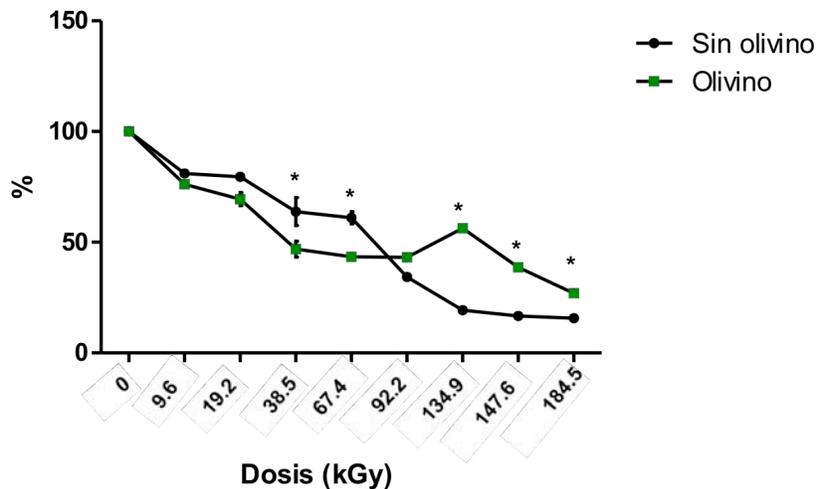


Figura 37. Análisis de varianza.

Tabla 10. Interpretación de valores de *P* (estadísticos) para identificar las diferencias entre el sistema con mineral y sin mineral

Dosis	Bonferroni	Interpretación
0	P > 0.05	NS
9.63	P > 0.05	NS
19.29	P < 0.01	**
38.54	P < 0.001	***
67.45	P < 0.001	***
92.27	P < 0.05	*
134.90	P < 0.001	***
147.63	P < 0.001	***
184.54	P < 0.001	***

NS (No Significativo) * Poco significativo ** Algo significativo *** Muy significativo

La Tabla 10 complementa a la Fig. 37 e indica los valores de *P* por los cuales las diferencias entre los dos tratamientos fueron consideradas desde no significativas hasta muy significativas.

Con esta prueba pudimos confirmar que hay diferencias importantes entre los dos tipos de experimentos a partir de 38.54 kGy, esto sugiere que en la solución irradiada están ocurriendo interacciones entre el mineral y el ácido acético.

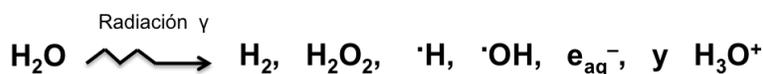
4.1.3. Identificación de productos

Aunque pueden ser encontrados una gran variedad de ácidos policarboxílicos formados por la irradiación del ácido acético, el más abundante es el ácido succínico (Negrón & Bernal, 2004), como se pudo comprobar en esta investigación. Entre otros, los ácidos que pueden formarse están el oxálico, isocítrico, 1,2,3,4-butantetracarboxílico, β -hidroxi- β -metilglutárico, aconítico, malónico, tricarbálico, y cítrico (Fig. 38) (Negrón-Mendoza & Navarro-González, 1990), habiéndose identificado en este estudio, los últimos tres productos, además del succínico como producto principal.

Es importante mencionar que la formación de productos ocurre en las primeras etapas de radiólisis² (Gordeev *et al.*, 2007), por lo cual, pudieron identificarse productos a las dosis más bajas con las que se trabajó (38.54 kGy).

La formación de ácido succínico como uno de los principales productos de la radiólisis del ácido acético es de gran relevancia dado que el ácido succínico es materia prima para la síntesis de moléculas complejas como las porfirinas; además de ser precursor de otros ácidos carboxílicos (Colín-García *et al.*, 2000).

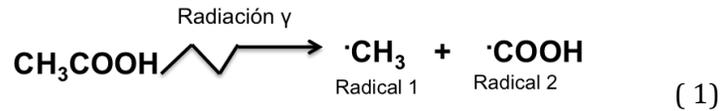
Se han realizado diversas investigaciones para poder definir el mecanismo de reacción del ácido acético ante la radiación ionizante, principalmente debido al análisis de los productos volátiles como el CH₄, H₂, CO₂ y el CO, ya que estos son imperantes (Josimović *et al.*, 1975; Negrón, 1980; Negrón-Mendoza & Navarro-González, 1990; Gordeev *et al.*, 2007; Danilin *et al.*, 2009). Así, es bien conocido el mecanismo de la radiólisis del ácido acético. La producción de radicales libres, formados a través de la radiólisis del agua, juega un papel determinante que define la formación de los productos finales durante la irradiación del ácido acético (Negrón, 1980 y Gordeev *et al.*, 2006). Los principales productos radicales y moleculares de la radiólisis del agua son:



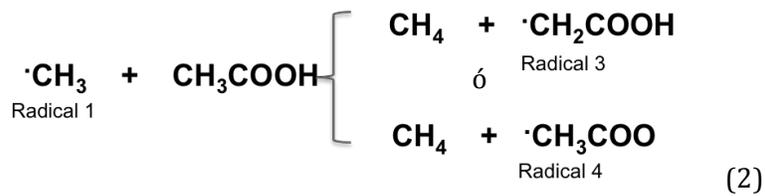
Las tres últimas especies, denominadas radicales primarios, juegan un papel importante ya que las reacciones entre estos con las moléculas soluto, producen la mayoría de los cambios químicos observados (Negrón, 1980). Las reacciones que dan lugar a la formación de los productos radiolíticos del ácido acético son resultado de las interacciones entre los productos de la radiólisis del agua y los radicales producidos directamente por la radiólisis del ácido acético.

El CH₄ se forma por reacciones de abstracción de hidrógeno de los radicales metilo ($\cdot\text{CH}_3$), la reacción da inicio con la radiólisis del acético (Reacción 1).

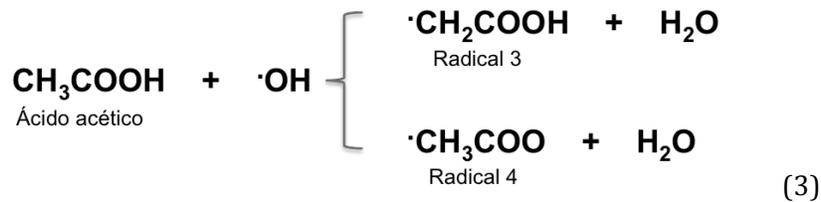
² Radiólisis es el rompimiento de una molécula producido por la incidencia de la radiación en ella.



Posteriormente el radical 1 reacciona con otra molécula de ácido acético formando metano y dos nuevos radicales (Reacción 2).



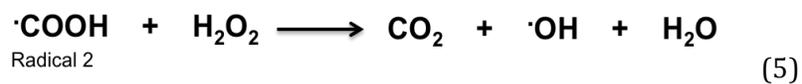
Para la formación del dióxido de carbono, primeramente reacciona el ácido acético con el radical $\cdot\text{OH}$ (Reacción 3).



Posteriormente el radical 4 da lugar al dióxido de carbono y nuevamente al radical 1 (Reacción 4).



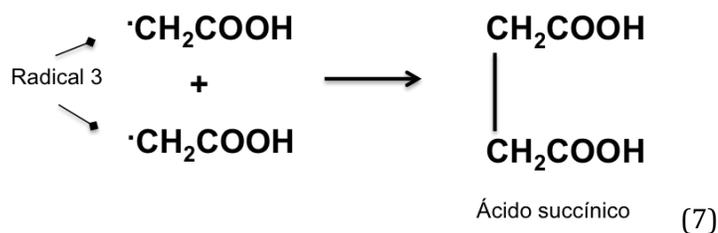
A su vez, el radical 2 reacciona con la molécula de H_2O_2 formando también CO_2 (Reacción 5).



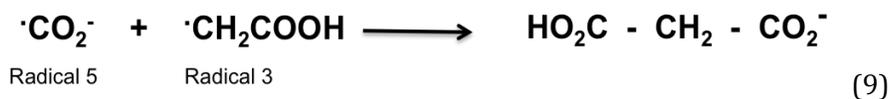
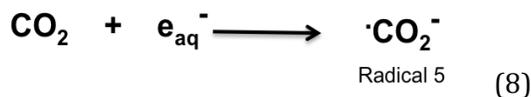
El monóxido de carbono es el producto mínimo de la irradiación del ácido acético, su formación se produce de la siguiente manera:

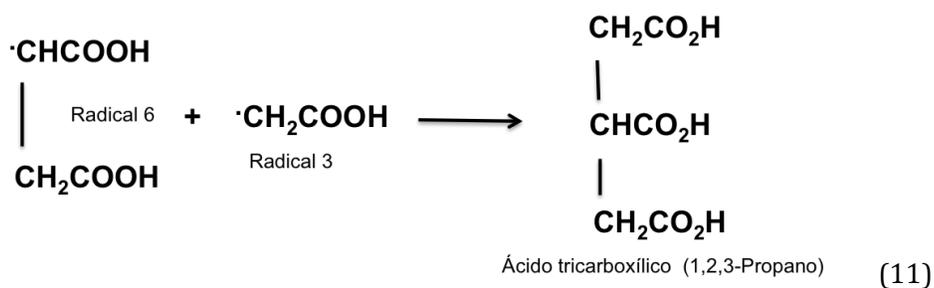
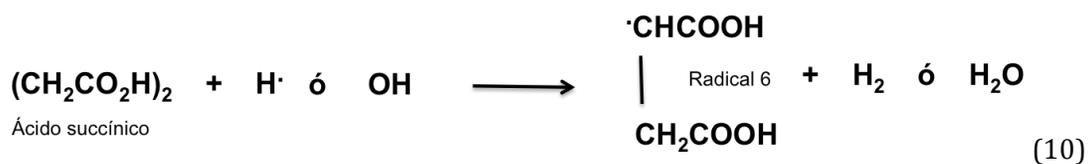


La dimerización del ácido acético da lugar al ácido succínico, y ocurre a través de reacciones secundarias (Negrón-Mendoza & Navarro-González, 1990). Durante la radiólisis del ácido acético, los radicales $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ desaparecen por recombinación (Josimović *et al.*, 1975), formando así el ácido succínico, como se observa en reacción 7.



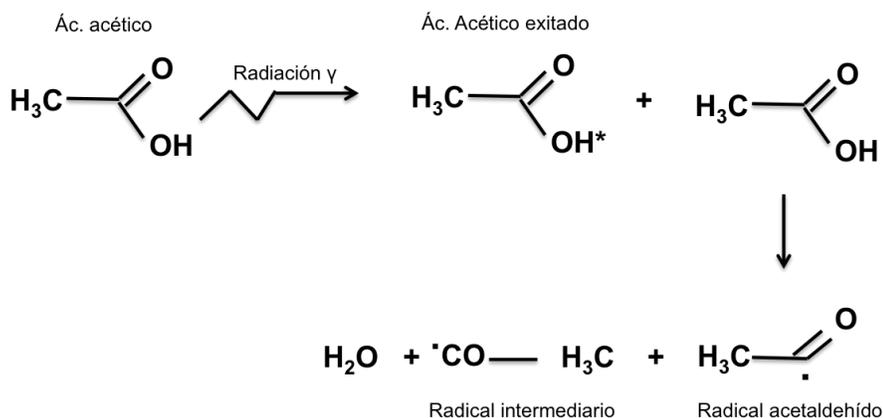
La formación de los otros ácidos carboxílicos identificados por la radiólisis del ácido acético puede explicarse por el ataque de las especies $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$, $\cdot\text{H}$ y $\cdot\text{OH}$ producidas en el medio sobre la molécula de ácido succínico (Negrón, 1980), como se puede seguir de la reacción 8 a la 11.





4.1.4. Formación de acetaldehído

La formación del acetaldehído por termólisis fue corroborada en experimentos realizados con ácido malónico en un estudio reciente (Villafañe, 2015). Esto nos permite confirmar que los mecanismos de reacción entre la termólisis y la radiólisis de los ácidos carboxílicos son muy semejantes y que la principal diferencia son las características intrínsecas de cada tipo de energía así como el tiempo de exposición de la molécula a ésta. El mecanismo propuesto para la formación del acetaldehído se muestra en la Fig. 39.



El radical intermediario reacciona con el radical $\cdot\text{H}$ (especie producida por la radiólisis del agua), dando lugar a la formación de acetaldehído:

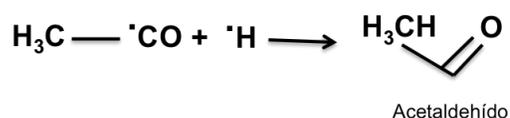


Figura 39. Mecanismo de reacción para la formación de acetaldehído.

El acetaldehído fue identificado también en muestras irradiadas en presencia del mineral, lo cual demuestra que el papel de la superficie sólida en presencia de una fuente de energía puede inducir reacciones químicas que den lugar a la formación de moléculas de importancia en el proceso de la química prebiótica.

4.2. Termólisis

Se ha publicado la presencia de CO y CH₄ como productos de la termólisis de ácidos orgánicos, entre ellos el ácido acético (Back & Yamamoto, 1985; Gordeev *et al.*, 2007; Villafañe, 2015). Sin embargo dada la dificultad del análisis de gases, estos no pudieron ser identificados en este trabajo.

En los experimentos de termólisis se demostró que el ácido malónico y el ácido acético son relativamente estables a temperaturas entre 90-100°C y que la descomposición de estos ácidos carboxílicos produce otras moléculas orgánicas como los ácidos succínico, tricarbálico, acetaldehído y metano (Villafañe, 2015), las cuales son moléculas

importantes en procesos metabólicos. Estos resultados sugieren la posibilidad de la formación de otras moléculas intermediarias de rutas metabólicas bajo condiciones de temperatura similares a las publicadas.

Por otro lado, las temperaturas altas en los manantiales hidrotermales, son muy importantes en el proceso de serpentización, el cual ocurre normalmente a temperaturas mayores a 100°C. Sin embargo, se ha demostrado que a temperaturas más bajas (30, 50 y 70°C) también puede ocurrir éste, especialmente a los 70°C (Neubeck *et al.*, 2014). Por lo tanto, la producción de hidrocarburos de interés prebiótico puede presentarse en amplios intervalos de temperatura. Esto da pie a estudios más profundos de los minerales involucrados en el proceso de serpentización.

El papel de los minerales en la interacción con moléculas orgánicas en sistemas con temperaturas de 325°C y 350 bar de presión ha sido estudiado; los resultados indican que tanto el ácido acético como el acetato en disolución acuosa, se descomponen por una combinación de dos vías de reacción: descarboxilación y oxidación. Ambas reacciones son promovidas por minerales. Con hematita se cataliza la reacción de oxidación, mientras que con magnetita se cataliza la descarboxilación. La reacción de oxidación es mucho más rápida, por lo que domina la descomposición del ácido acético y acetato en presencia de hematita. Se encontró que el acetato se descompone con tasas ligeramente más rápidas que el ácido acético en presencia de minerales (McCollom & Seewald, 2003); es importante notar respecto a estos experimentos, primeramente que se controlaron dos variables (temperatura y presión), lo cual no fue considerando en los experimentos del presente trabajo. No obstante, como lo demuestra la investigación descrita, puede darnos información relevante para estudios posteriores.

4. 3. Adsorciones

4.3.1. Experimento con montmorillonita de sodio

La adsorción con pH alcalino fue menor debido a que el catión intercambiable, en la arcilla que se utilizó, es el sodio y la disolución con la que basificó la disolución de ácido acético fue NaOH (por lo que el ácido acético se encontraba como acetato de sodio), por lo tanto, no ocurrió intercambio iónico en el canal interlamilar. Lo que se adsorbió de la disolución de acetato de sodio en la arcilla fue la molécula disociada con carga negativa (CH_3COO^-), por lo

tanto la disolución de acetato de sodio prácticamente no fue adsorbida por la montmorillonita de sodio.

En cuanto al comportamiento con pH ácido, se sabe que la adsorción en las arcillas se debe principalmente a que presentan una zona de alta densidad de carga, lo cual favorece una interacción química fuerte. Esto se ve reflejado en la incorporación de iones entre las capas de ciertos tipos de arcillas. En el caso de la montmorillonita de sodio, los cationes satisfacen la deficiencia de carga. Cuando una molécula orgánica (como el ácido acético) se ponen en contacto con la arcilla, ésta compite con los cationes de sodio por el sitio interlaminar (Colín-García, 1999). Es probable que la proporción de las moléculas de ácido acético hayan favorecido la incorporación a los sitios interlaminares de la montmorillonita sin desplazar a los cationes y formar asociaciones con ellos (Fig. 40), en tal caso, el ácido orgánico también entró en competencia con las moléculas de agua del canal.

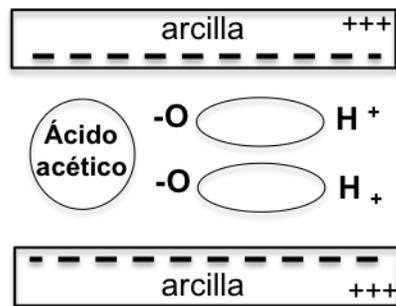


Figura 40. *Interacción del ácido acético con la molécula de agua, (modificado de Colín-García, 1999).*

4.3.2. Experimentos con olivino

En cuanto a los tamaños de partícula, pudo observarse que a pH básico la adsorción fue mayor con las partículas de 34 μm respecto a los olivinos de 2 mm y 4 mm, aunque entre estos dos últimos tamaños no se observaron diferencias significativas. Sin embargo, notablemente hay una relación inversa entre el tamaño de la partícula y la superficie de contacto. Es decir, al disminuir el tamaño aumenta la superficie, por tanto, la adsorción aumenta. Algunos estudios en suelos han demostrado que la adsorción de materia orgánica aumenta, generalmente, al estar en contacto con partículas de tamaños reducidos, aunque esta generalidad puede cambiar de acuerdo a las variables involucradas en un sistema,

como el tipo de mineral, tipo de molécula, temperatura y pH (Kaiser & Guggenberger, 2003). Así, en un estudio en el que se experimentó con magnesita ($MgCO_3$) en una disolución de ácido acético, se demostró que la tasa de interacción aumentó con la disminución de tamaño de partícula y al aumentar la temperatura (Laçin *et al.*, 2005).

En lo que respecta a los experimentos con pH ácido, el tamaño de la superficie de contacto no modificó la adsorción. En este caso, el pH fue la variable determinante para que no ocurriera adsorción, no así los tamaños de las partículas de olivino. Para evaluar los resultados observados y explicar la interacción del olivino con el ácido acético en disolución se revisó la estructura cristalina del mineral, así como las variables. De esta manera, se estableció una superficie de interacción con las moléculas en el medio como se muestra en la Fig. 41; se sugiere que las moléculas que pueden estar rodeando a la forsterita son OH^- s u oxígenos, por lo que podría producirse la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno libres que rodean la superficie del mineral y los iones hidrón (iones hidrógeno) productos de la disociación del ácido acético, en el caso de los experimentos con pH 3.5.

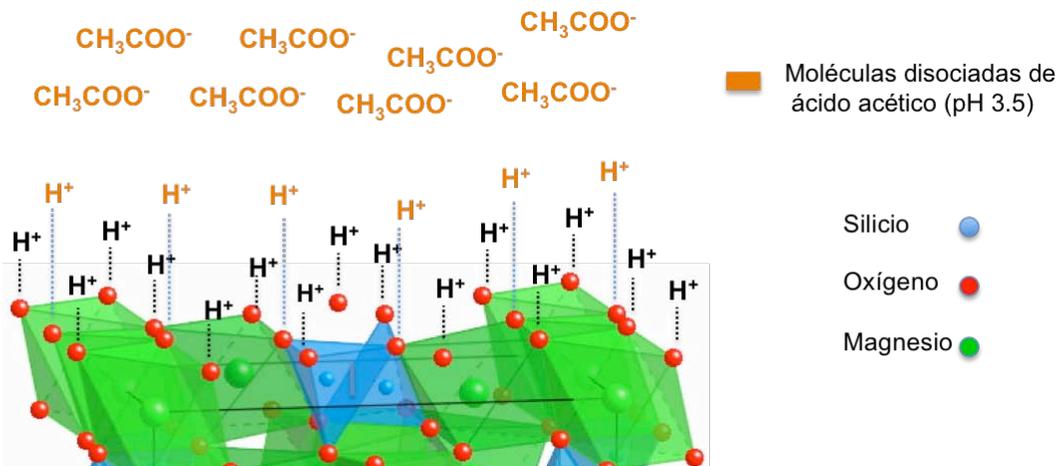


Figura 41. Adsorción de ácido acético (pH ácido) en forsterita (modificado de CrystalMaker, 2015).

En la Figura 42, se esquematiza la superficie de la forsterita en contacto con la disolución de ácido acético disociado. La baja adsorción puede ser debida a que el mineral está interactuando preferentemente con iones H^+ , mientras que la parte negativa disociada no interactúa con el mineral.

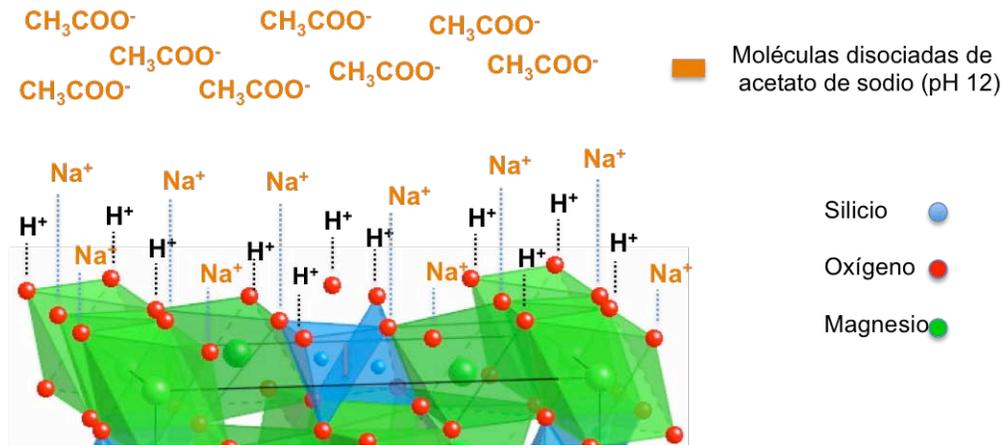


Figura 42. Adsorción de acetato de sodio (pH básico) en forsterita, (modificado de CrystalMaker, 2015).

En el caso de las adsorciones a pH básico, el comportamiento puede ser explicado por la atracción de iones Na^+ presentes por la disociación del acetato de sodio, los cuales presentarían enlaces iónicos por interacciones electrostáticas. Por otro lado, la afinidad de la molécula de acetato de sodio a la forsterita también pudo ser debida a la cantidad de NaOH que se agregó a la disolución de ácido acético, lo cual concentró la disolución con iones sodio. De esta manera, pudo ocurrir que los hidrógenos de las moléculas de agua envolvieran a los iones Na^+ (por solvatación), de esta manera la carga positiva fue atraída por la superficie de la forsterita formando puentes de hidrógeno. Por lo tanto, el análisis de CG resultó en una disminución del remanente de la molécula, observándose una mayor adsorción en los fragmentos más pequeños ($34 \mu\text{m}$).

Un análisis de cargas superficiales o potencial zeta sería de utilidad para comprobar la carga eléctrica de la superficie de la forsterita con la que se experimentó.

4. 4. Importancia del olivino en los sistemas experimentales

Se ha comprobado que las superficies minerales en la síntesis de moléculas prebióticas juegan un papel muy importante, en particular el rol de las arcillas se ha estudiado en diversas investigaciones en donde se ha identificado la formación de moléculas esenciales como el ácido succínico y el ácido fumárico (Colín, 1999; Hashizume, 2012; Cruz, 2013). A pesar de que se ha estudiado ampliamente el papel del olivino en la naturaleza,

fundamentalmente en el proceso de serpentización (Kelley *et al.*, 2005; Martín *et al.*, 2008 y Colín-García *et al.*, 2011), existen pocas investigaciones con este silicato en sistemas experimentales relacionados con la síntesis de moléculas de interés prebiótico.

La presencia de forsterita en los sistemas experimentales implicaron diferencias importantes en los comportamientos de la molécula del ácido acético, como se observó con la formación de acetaldehído en las muestras irradiadas con respecto a las muestras que no contenían el mineral, lo cual también fue publicado en el estudio de Villafañe, (2015). En los experimentos de adsorción, la interacción del mineral con la molécula fue diferente entre el pH ácido y el alcalino; se encontró que cuando la disolución de ácido acético se basificó, tuvo mayor afinidad con la forsterita; este comportamiento tiene implicaciones importantes en la química prebiótica dentro de los sistemas hidrotermales someros dado que el pH que caracteriza estos ambientes es alcalino, lo cual puede darnos idea del comportamiento de las moléculas bajo esas condiciones. También fue favorable la adsorción del ácido acético en la arcilla, tanto en pH ácido como en pH alcalino, aunque se observó mayor adsorción con pH ácido debido al intercambio iónico del mineral; con estos experimentos pudimos comprobar la versatilidad de las arcillas en sistemas prebióticos.

4. 5. Modelos computacionales

Debido a que los modelos con agua integran una mayor cantidad de moléculas y parámetros que controlar, se consideró adecuado dedicar un trabajo posterior a este estudio para además incluir en el sistema las condiciones que favorecen la reacción de la serpentización y de este modo realizar un análisis teórico a profundidad.

En términos generales, en todos los modelos hay tendencia al equilibrio ya que se observa que la energía del sistema se perfila a un estado de entalpía máxima, es decir de energía mínima (Callen, 1985).

No se encontraron trabajos en donde se hayan modelado sistemas similares a los que se presentan en este trabajo con el programa Hyperchem, pero sí con el programa Gaussian, en el cual se modeló un sistema de adsorción de hidrógeno molecular en una superficie de forsterita en un ambiente interestelar (Navarro-Ruiz *et al.*, 2014).

Los modelos químicos computacionales son una herramienta que debe ser utilizada recordando sus limitaciones. Se sugiere diseñar modelos teóricos en Hyperchem y en otros

programas computacionales donde se puedan reproducir todas las variables de un sistema experimental.

4. 6. Relevancia del trabajo experimental

En esta investigación se demostró que el ácido acético en presencia de energía ionizante y energía térmica así como su interacción con las superficies sólidas, tienen gran influencia y en muchos de los casos son determinantes en la formación de moléculas más complejas de importancia en procesos metabólicos. La disposición de fuentes de energía en los sistemas prebióticos son indispensables, ya que sin ellas no podrían llevarse a cabo las reacciones químicas necesarias que desencadenaron el origen de la vida.

Hay factores específicos como los cambios de pH, los cuales influyen en la formación de diferentes tipos de interacciones con el ácido orgánico y que también tiene implicaciones en la producción de moléculas prebióticas. Así como el tipo de superficie mineral con el que interactúa la molécula orgánica también puede influir en la acumulación de la molécula (como lo pudimos ver en la interacción de ácido acético con montmorillonita de sodio) o en promover distintos tipos de mecanismos de formación de productos (como lo pudimos apreciar en la interacción con el ácido acético y la forsterita).

Hay que resaltar que las vecindades de los manantiales hidrotermales alcalinos, los cuales son propuestos en este trabajo como los ambientes propicios para la síntesis de moléculas orgánicas prebióticas, son sistemas dinámicos en los cuales, las condiciones de temperatura, pH, presión, acumulación de sustancias provenientes de emanaciones volcánicas y la influencia de fuentes de energía están en constante cambio; estas características muestran condiciones favorecedoras para el desarrollo de la síntesis de moléculas orgánicas. Por lo cual es importante considerar el planteamiento de nuevos experimentos en donde se incluya el factor presión y la influencia de otros minerales en interacción con moléculas orgánicas plausibles en los ambientes hidrotermales.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

El modelo estudiado permite explicar la formación de moléculas más complicadas a partir de compuestos sencillos como el ácido acético, lo cual coincide con algunas investigaciones previas.

En los sistemas simulados, la formación de productos está dominada por reacciones de las especies intermediarias y radicales libres derivados de la descomposición del agua por efecto de la radiación ó el calentamiento.

Tomando en consideración la naturaleza de cada una de las fuentes de energía utilizadas en este trabajo, se pudieron observar experimentalmente diferencias entre los mecanismos de reacción. Aunque ocurre tanto la dimerización como la descarboxilación en los dos procesos y los productos que se identificaron por el efecto de las dos fuentes de energía en la molécula del ácido acético son cualitativamente los mismos, la cantidad de energía fue diferente, por lo cual se observan diferencias en la formación de los productos. A través de estas observaciones, se puede equiparar el papel de la radiación ionizante, por efecto del decaimiento radiactivo, con la energía térmica producida por la actividad geológica en los ambientes hidrotermales primitivos. Ambas fuentes de energía pudieron contribuir en el proceso de la química prebiótica.

Algunos compuestos identificados son clave en los organismos vivos actuales como los ácidos: succínico y malónico, mismos que intervienen en procesos metabólicos importantes como la obtención de energía celular y la síntesis de ácidos grasos respectivamente.

Se identificó la formación de compuestos orgánicos a partir de la irradiación y el calentamiento de moléculas sencillas, independientemente de la concentración de la disolución del ácido orgánico; además de encontrar que los mecanismos de formación de los productos es comparable con las condiciones primigenias.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos de los experimentos de adsorción, se definió que la interacción entre la forsterita y el ácido acético en solución está dada por la

formación de puentes de hidrógeno e interacciones electrostáticas, debido a la estructura del mineral y las características de la disolución. Esta interacción es variable, y depende del pH y el tamaño de la partícula; por lo que se encontró que el acetato de sodio (pH 12), tuvo mayor interacción con el olivino.

En cuanto a la interacción del ácido acético con la montmorillonita de sodio, el comportamiento observado está definido por las características químico-estructurales de la arcilla; observándose una afinidad mayor en pH ácido.

Los experimentos que se realizaron con pH alcalino nos dan idea del comportamiento que puede tener la molécula de ácido acético en las condiciones de los manantiales hidrotermales blancos.

La propuesta que sugiere a los ambientes hidrotermales como escenarios propicios para el proceso de la química prebiótica debe ser estudiada a profundidad, ya que todavía los factores geoquímicos involucrados son diversos y complicados de analizar. A nivel experimental, trabajar con múltiples variables puede producir descontrol en la interpretación de los resultados, por lo que es recomendable comenzar por distinguir que papel juega cada elemento que incluimos en cada experimento.

En cuanto a los modelos computacionales, debido a que se realizaron en fase gaseosa no se pueden comparar completamente con las simulaciones experimentales; aunque existen diferencias entre los modelos y los experimentos, se puede observar una gran consistencia en cuanto a la estabilidad que la forsterita le confiere (disminución de energías) al ácido acético, lo que confirmaría que estas interacciones moleculares le ofrecen protección a este ácido de las condiciones ambientales.

Se propone diseñar un experimento en donde se incluya (además de la radiación y la energía térmica) a la presión, ya que esta variable complementará el conocimiento de un manantial hidrotermal; considerando además el dinamismo de un sistema natural.

Existen diversas hipótesis para explicar como se dio la evolución prebiótica, todas ellas tienen cabida mientras no haya certeza de las condiciones que albergaba la Tierra primitiva.

REFERENCIAS

- Alberts, B., Dennis, B., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. & Watson, J. D.** *Biología Molecular de la Célula*. Tercera edición. Ediciones Omega. 1387 pp. (2002).
- Andrulis, E. D.** *Theory of the origin, evolution, and nature of life*. Life pp. 1-105, (2010).
- Bada, J. L., Bigam, C. & Miller, S. L.** *Impact Melting of Frozen Oceans on the Early Earth-Implications for the Origin of Life*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. pp. 1248-1250, (1994).
- Back, R. A. & Yamamoto, S.** *The gas-phase photochemistry and thermal decomposition of glyoxylic acid*. Canadian Journal of Chemistry, pp. 542-548, (1985).
- Baross, J. A., & Hoffman, S. E.** *Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life*. Origins of life, pp. 227-245, (1985).
- Bernal, J. D.** *The physical basis of life*. London: Routledge and Kegan Paul, 364 pp. (1951).
- Betejtin, A.** *Curso de mineralogía*, 2a edición. Editorial Mir, Moscú, 739 pp. (1970).
- Boetius, A.** *Lost City*. Science, pp. 1420-1422, (2005).
- Burchell, M. J.** *Panspermia today*. International Journal of Astrobiology, pp. 73-80, (2004).
- Burzo, E., & Wijn H. P. J.** SpringerMaterials; sm_lbs_978-3-540-47393-0_4 (Springer-Verlag GmbH, Heidelberg). En línea (Julio 2015):
http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-47393-0_4
- Cairns-Smith, A. G., Hall, A. J. & Russell, M. J.** *Mineral theories of origin of life and an iron sulfide example*. In: Marine Hydrothermal Systems and the Origin of Life. Editor, Holm, N. G. Report of SCOR Working Group 91, pp. 161-180, (1992).
- Callen, H. B.** *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics*. 2nd edition, Paperback, 512 pp. (1985).
- Cleaves, H. J., Chalmers, J. H., Lazcano, A., Miller, S. L., & Bada, J. L.** *A reassessment of prebiotic synthesis in neutral planetary atmospheres*. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, pp. 105–115, (2008).
- Colín-García, M.** *Efectos de la presencia de montmorillonita de sodio en la radiólisis del ácido succínico y sus posibles implicaciones en evolución química*. Tesis de Licenciatura-Biología, Facultad de Ciencias, UNAM. 67 pp. (1999).
- Colín-García, M., Negrón-Mendoza, A. & Ramos-Bernal, S.** *Heterogeneous radiolysis of succinic acid in presence of sodium- montmorillonite. Implications to prebiotic chemistry* Astrobiology, pp. 263-266, (2000).
- Colín-García, M., García, J. L., Negrón-Mendoza, A., Ortega, G. F., Ramos-Bernal, S., Sánchez-Román, M. & Valdivia, S. J. E.** *Olivine: Its Role in Chemical Evolution and in The Origin of Life*. En: Horizons in Earth Science Research. Volume 5. Editors: Benjamin Veress and Jozsi Szigethy. Nova Science Publishers, pp. 221-244, (2011).

- Corliss, J. B., Baross, J. A. & Hoffman, S. E.** *An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth.* *Oceanol. Acta. Proceedings 26th International Geological Congress, Geology of oceans symposium, Paris, pp. 59-69, (1981).*
- Coyne, L. M.** *A possible energetic role of mineral surfaces in chemical evolution.* *Origins of life and evolution of the biosphere, pp. 161-206, (1985).*
- Criquet, J. & Karpel, V. L. N.** *Radiolysis of acetic acid aqueous solutions-Efect of pH and persulfate addition.* *Chemical Engineering Journal, pp. 504-509, (2011).*
- Cruz, J. A.** *Reacciones del ácido fumarico en presencia de montmorillonita de sodio.* Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UNAM, 79 pp. (2013).
- CrystalMaker. Software Ltd., Begbroke Science.** *Forsterite Crystal Structure Data.* En línea, (julio 2015): <http://som.web.cmu.edu/structures/S086-forsterite.html>
- Dana S., & Edward, Ford E. William.** *Tratado de Mineralogía: con un tratado extenso sobre cristalografía y mineralogía física,* Editorial Reverté, 590pp. (1979).
- Danilin, D. I., Zakharova, E. V., Tananaev, I. G. & Egorov, G. F.** *Effect of Radiation and Heating on Acid Products of Acetic Acid Radiolysis in Concentrated Nitrate Solution.* *Radiochemistry, pp. 38-41. (2009).*
- Dartnell, L. R.** *Ionizing radiation and life.* *Astrobiology, pp. 551-82, (2011).*
- Deer, W. A., Hawie, R. A. & Zussman, J.** *Rock-forming minerals,* 2nd edition, vol. 1A Orthosilicates, 3-336 pp. (1982).
- De Souza, C. M. D., Carneiro, C. E. A., Baú, J. P. T., Da Costa, A. C. S., Ivashita, F. F., Paesano Jr. A., Di Mauro, E., De Santana, H., Holm, N., Neubeck, A., Zaia, C. T. B. V. & Zaia, D. A. M.** *Interaction of forsterite-91 with distilled water and artificial seawater: a prebiotic chemistry experiment.* *International Journal of Astrobiology, pp. 135-143, (2013).*
- Draganić, I. G., Draganić, D. Z. & Adloff, J-P.** *Radiation and radioactivity on earth and beyond.* CRS Press, 2nd edición, 351pp. (1993).
- Esperante, R.** *El origen de la vida en la Tierra: razones por las que los modelos naturalistas son imposibles,* Geosciences Research Institute, pp. 1-11, (2008).
- Garzón, L., & Garzón, M. L.** *Radioactivity as a significant energy source in prebiotic synthesis.* *Origins of Life and Evolution of the Biosphere, pp. 3-13, (2001).*
- German, C. R.** *Hydrothermal exploration and astrobiology: oases for life in distant oceans?* *International Journal of Astrobiology, pp. 81-95, (2004).*
- Gómez, C. A. J., & Pantoja A. J.** *El origen de la vida desde el punto de vista geológico.* *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo LVI, pp. 56-86, (2003).*
- Gordeev, A. V., Kosareva, I. M., Bykov, G. L. & Ershov, B. G.** *Simulation of the radiation-chemical transformation of acetic acid in aqueous solutions.* *High Energy Chemistry, pp. 233-238, (2007).*
- Hashizume, H.** *Role of clay minerals in chemical evolution and the origin of life.* *En: Clay Minerals in Nature-Their Characterization, Modification and Application.* Editor: Martha Valaškova and Grażyna Simha Martynkova. Publisher: InTech, pp. 191-208, (2012).

- Hashizume, H.** *Adsorption of Nucleic Acid Bases, Ribose, and Phosphate by Some Clay Minerals.* Life, pp. 637-650, (2015).
- Hazen, R. M.** *El origen mineral de la vida.* Investigación y ciencia, pp. 48-55, Junio (2001).
- Hazen, R. M. & Sverjensky, D. A.** *Mineral surfaces, geochemical complexities, and the origins of life.* Cold Spring Harbor Perspectives in Biology, pp. 1-21, (2010).
- Holland, H. D.** *The oxygenation of the atmosphere and oceans,* Philosophical Transactions of The Royal Society B, pp. 903-915, (2006).
- Holm, N. G. & Andersson, E.** *Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies of the origin of life on earth and other terrestrial planets: A Review.* Astrobiology, pp. 444-460, (2005).
- Ito, M., Gupta, L. P., Masuda, H. & Kawahata, H.** *Thermal stability of amino acids in seafloor sediment in aqueous solution at high temperature.* Organic Geochemistry, pp. 177-188, (2006).
- Jakoski, B.** *La búsqueda de vida en otros planetas.* Cambridge University Press, Madrid, 352 pp. (1999).
- Jaramillo, V. J.** *El ciclo global del carbono.* Notas-Instituto de Ecología, UNAM. En línea, (marzo 2015): <http://www2.inecg.gob.mx/publicaciones/libros/437/jaramillo.html>
- Jiang, N., Liu, D., Shi, W., Hua, Y., Wang, C. & Liu, X.** *Direct microwave-assisted amino acid synthesis by reaction of succinic acid and ammonia in the presence of magnetite.* International Journal of Astrobiology, pp. 1-6, (2013).
- Josimović, L., Teplý, J. & Mičić, O. I.** *Radiolysis of carboxylic compounds. Part 2.- Radiolysis of liquid acetic acid,* Academy Science, Yugoslavia, pp. 285-289. (1975).
- Kaiser, K. & Guggenberger, G.** *Mineral surfaces and soil organic matter.* European Journal of Soils Science, pp. 219-236, (2003).
- Kawamura, K.** *Behavior of RNA under hydrothermal condition and the origins of life.* International Journal of Astrobiology, pp. 301-309, (2004).
- 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., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K. A., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A.S., Brazelton, W. J., Roe, K., Elend, M., Delacour, A. G., Bernasconi, S. M., Lilley, M. D., Baross, J. A., Summons, R. E. & Sylva, S. P.** *A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field.* Science, pp. 428-434, (2005).
- Kelley, D. S., Früh-Green, G. L., Karson, J. A. & Ludwig, K. A.** *The lost city Hydrothermal Field Revisited.* Oceanography, pp. 90-99, (2007).
- Kingston, T. M.** *Generation of seafloor hydrothermal vent fluids and associated mineral deposits,* Oceanography, pp. 50-65, (2007).
- Kraus, E. H., Hunt, W. F. & Ramsdell, L. S.** *Mineralogy. An introduction to the study of minerals and crystals.* New York, McGraw-Hill, 664 pp. (1951).
- Laçin, O., Dönmez, B. & Demir, F.** *Disolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solutions.* International Journal of Mineral Processing, pp. 91-99, (2005).

- Lazcano, A. & Miller, S.** *The Origin and Early Evolution of Life: Prebiotic Chemistry, the Pre-RNA World, and Time Cell*, 793–798, (1996).
- Lazcano, A.** *L'astrobiologia i l'estudi de l'aparició de la vida a l'Univers. En: II Simposi Omnis Cellula, Origen de la vida i Evolució. Societat Biologia Catalana I. E. C. Secció d'Estudiants*, pp. 6-12, (2004).
- Lemke, K. H., Rosenbauer, R. J. & Bird, D. K.** *Peptide Synthesis in Early Earth Hydrothermal Systems. Astrobiology*, pp. 141-146, (2009).
- Loughnan, F. C.** *Chemical weathering of the silicates minerals*. Elsevier, New York, 154pp, (1969).
- Martin, W. & Russell, M.** *On the origin of biochemistry at alkaline hydrothermal vent. Philosophical Transactions of The Royal Society B*, pp. 1887-1925, (2006).
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D., & Russell, M.** *Hydrothermal vents and the origin of life. Nature Review Microbiology*, pp. 805-814, (2008).
- Martin, W. F.** *Hydrogen metals, bifurcating electrons, and proton gradients. The early evolution of biological energy conservation. FEBS Letters*, pp. 485-493, (2012).
- Matsuno, K.** *Prebiotic interplay fatty acids and amino acids in hydrothermal environments. J. Seckbach (ed), Origins*, pp. 169-179, (2004).
- McCollom, T. M. & Seewald, S. J.** *Experimental study of hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: II. Acetic acid, acetate, and valeric acid. Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp. 3645-3664, (2003).
- Mellini M.** *American Mineralogist. Sample syntetic. En línea, (agosto 2015):*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php?mineral=Lizardite>
- Melosh, H. J.** *The rocky road to panspermia. Nature*, pp. 687-668, (1988).
- Mehring, D. M., Snyder, L. E. & Miao, Y.** *Detection and confirmation of interstellar acetic acid. The Astrophysical Journal*, pp. L71-L74, (1997).
- Miller, S. L.** *A production of aminoacids under possible primitive earth conditions. Science, New Series*, pp. 526-529, (1953).
- Miller, S. L., Urey, H. C. & Oró, J.** *Origin of Organic Components on the Primitive Earth and in Meteorites. Synthesis. Journal Molecular Evolution*, pp. 59-72, (1976).
- Miller, S. L. & Lazcano, A.** *The origin of life-Did it occur a high temperatures? Journal Molecular Evolution*, pp. 689-692, (1995).
- Mineral Data Publishing**, version 1.2. **Fayalite**. En línea, (julio 2015):
<http://rruff.info/doclib/hom/fayalite.pdf>
- Mojzsis, S. J.** *Life and the evolution of earth's atmosphere. En: Gargaud, M., Amilis, R., Cernicharo, Q. J., Cleaves II, H. J., Irvine, W. M., Pinti, D. L., y Viso, M. Encyclopedia of Astrobiology, Edit. Springer*, pp. 467-474, (2011).
- Moreira, A. J.** *Olivine. Specimen 6x4 cm. Photo and Collection Jorge M. Alvez, Tanaga , Anaga Mts., Santa Cruz de Tenerife Procinca, Canary Islands, Spain. En línea, (julio 2015):*
<http://www.mindat.org/gm/2983>

- Mosqueira, F. G., Albarrán, G. & Negrón-Mendoza, A.** *A review of conditions affecting the radiolysis due to ^{40}K on nucleic acid bases and their derivatives adsorbed on clay minerals: implications in prebiotic chemistry.* *Origins of Life and Evolutions of the Biosphere*, pp. 75-94, (1996).
- Navarro-Ruiz, J., Sodupe, M., Ugliengo, P. & Rimola, A.** *Interstellar H adsorption and H_2 formation on the crystalline (010) forsterite surface: a B3LYP-D2* periodic study.* *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 17447-17457, (2014).
- Negrón-Mendoza, A.** *Formación de ácidos policarboxílicos de importancia biológica inducida por radiación ionizante.* Tesis doctoral-Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM, 175 pp. (1980).
- Negrón-Mendoza, A.** *Evolución química y síntesis abiótica.* *Revista Ciencias-Especial*, pp. 4-12, (1986).
- Negrón-Mendoza & Navarro-González.** *The γ -irradiation of aqueous acetic acid-clay suspensions.* *Origins of Life and Evolution of Biosphere*, pp. 377-387, (1990).
- Negrón-Mendoza, A. & Ramos-Bernal, S.** *The role of clays in the origin of life.* *Origins*, Vol. 6. Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology, pp. 181-194, (2004).
- Negrón-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S. & Mosqueira, F. G.** *Evolución química y el origen de la vida.* *Profesores al día (Evolución química)*, trabajos de revisión, Educación Química, pp. 328-334, (2004).
- Neubeck, A., Thanh, D. N., Hellevang, H., Oze, C., Bastviken, D., Bacsik, Z. & Holm, N. G.** *Olivine alteration and H_2 production in carbonate-rich, low temperature aqueous environments.* *Planetary and Space Science*, pp. 51-61, (2014).
- Nicolás, V. M. I., Marín, C. E., Castro, M. F. M. & Miranda, R. R.** *Algunos aspectos básicos de la química computacional.* Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Comité Editorial, Estado de México, 75 pp. (2006).
- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration).** *A hydrothermal vent form when seawater meets hot magma.* National Ocean Service-National Oceanic and Atmospheric Administration-Department of Commerce-USA.gov. En línea, (marzo 2015):
<http://oceanservice.noaa.gov/facts/vents.html>
- Nord, A. G., Annersten, H. & Filippidis, A.** *American Mineralogist. Sample syntetic. The Database The RRUFF™.* En línea (junio 2015):
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php?mineral=Forsterite>
- Parés, I. F. R. & Juárez, G. A.** *Bioquímica de los microorganismos.* Edit. Reverté, 383 pp., (1997).
- Pascal, R., Boiteau, L., Forterre, P., Gargaud, M., Lazcano, A., López-García, P., Moreira, D., Maurel, M.-C., Peretó, J., Prieur, D. & Reisse, J.** *Prebiotic Chemistry – Biochemistry – Emergence of Life (4.4-2 Ga).* In: *From Suns to life: A Chronological Approach to the History of Life on Earth.* Editors: Muriel Gargaud, Philippe Claeys, Purificación López-García, Hervé Martin, Thierry Montmerle, Robert Pascal & Jacques Reisse. Springer, pp. 153-203, (2006).
- Ponnamperuma, C., Shimoyama, A. & Friebele, E.** *Clay and the origin of life.* *Origins of Life*, pp. 9-40, (1982).

- Proskurowski, G., Lilley, M. D., Kelley, D. C. & Olson, E. J.** *Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer.* Chemical Geology, pp. 331-343, (2006).
- Pross, A.** *Causation and the origine of life. Metabilism or replication first?* Origins of Life and Evolution of the Biosphere, pp. 307-321, (2004).
- Raulin-Cerceau, F., Maurel, M. C., & Schneider, J.** *From panspermia to bioastronomy, the evolution of the hypothesis of universal life.* Origins of Life and Evolution of the Biosphere, pp. 597-612, (1998).
- Russell, M. J., Daniel, R. M., Hall, A. J. & Sherringham, J. A.** *A hydrothermal precipitated catalytic iron sulphide membrane as a first step toward life.* Journal Molecular Evolution, pp. 231-243, (1994).
- Ryder, G., Koeberl, C. & Mojzsis, S. J.** *Heavy bombardment of earth at ~ 3.85 Ga: The search for petrographic and geochemical evidence.* En: Origin of Earth and Moon. Editors: Robin Canup and Kevin Righter. University of Arizona Press, pp. 475-492, (2000).
- Schulte, M.** *The emergence of life on earth.* Oceanography, 42-49, (2007).
- Sleep, N. H.** *The Hadean-Archean Environment,* Cold Spring Harbor Perspectives in Biology, pp. 1-14, (2010).
- Servicio Geológico Mexicano (SGM).** *Clasificación de los minerales.* En línea, (mayo 2015): <http://portalweb.sgm.gob.mx/museo/es/minerales/clasificacion-minerales>
- Smyth, J. R. & Hazen, R. S.** *The Crystal Structure of Forsterite and Hortolite at Several Temperatures Up to 900°C.* American Mineralogist, pp. 588-593, (1973).
- Summons, R. E., & Sylva, S. P.** *A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field.* Science, pp. 1428-1434, (2005).
- University of Washington.** *Chemistry: Abiogenic hydrocarbon production by serpentinization.* Lost City-Research. En línea, (abril 2015): <http://www.lostcity.washington.edu/story/Chemistry>
- Villafañe, B. S. A.** *Estabilidad del ácido malónico bajo las condiciones presentes en manantiales hidrotermales blancos.* Tesis de Licenciatura-Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, UNAM, 71 pp. (2015).
- Walter, M. J. & Trønnes, R. G.** *Early earth differentiation.* Earth and Planetary Science Letters, pp. 253-269, (2004).
- Wang, W., Li, Q., Yang, B., Liu, X., Yang, Y., & Su, W.** *Photocatalytic reversible amination of α -keto acids on a ZnS surface: implications for the prebiotic metabolism.* Chemical Communications, pp. 2146-2148, (2012).
- Wächtershäuser, G.** *Before enzymes and templates: Theory of surface metabolism.* Microbiological Review, pp. 452-484, (1988).
- Wächtershäuser, G.** *Evolution of the first metabolic cycles.* Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), pp. 200-204, (1990).
- Wächtershäuser, G. & Huber, C.** *Activated acetic by carbon fixation on (Fe, Ni)S under primordial conditions,* Science, pp. 276, 275, (1997).

Yokoyama, S., Koyama, A., Nemoto, A., Honda, H., El-ichi, I., Hatori, K. & Matsuno, K. *Amplification of diverse catalytic properties of evolving molecules in a simulated hydrothermal environment.* *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, pp. 589–595, (2003).

Yu, J. & Savage, P. E. *Descomposition of formic acid under hydrothermal conditions.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 2-10, (1998).

Zagórski, Z. P. & Kornacka, E. M. *Ionizing Radiation: Friend or Foe of the Origins of Life?* *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, Conference Report, pp. 503-505, (2012).

Zahnle, K. & Sleep, N. H. *Carbon dioxide cycling through the mantle and implications for the climate of ancient Earth.* *Geological Society, London, Special Publications*, pp. 231-257, (2002).

APÉNDICE

Degasificación con nitrógeno líquido

1. La muestra debe estar bien sujeta con ligas y con un poco de grasa entre las juntas para poder congelarla en nitrógeno líquido. Este procedimiento debe ser paulatino ya que se corre el riesgo de provocar el quiebre del material de vidrio debido al choque térmico.
2. Posteriormente, el tubo se conecta a una línea de vacío en donde se debe abrir la llave para permitir que los gases contenidos sean extraídos, esto se realiza por, aproximadamente, 10 minutos.
3. Pasado el tiempo indicado, se cierran las llaves de los tubos y se retiran de la línea de vacío para sumergirlos en agua templada hasta que se logra el descongelamiento total de cada muestra, luego se agitan un poco para liberar las burbujas que se forman.
4. Se recomienda repetir los pasos del 1 al 3 al menos tres veces para asegurarse que la degasificación es efectiva.

Limpieza de minerales

1. Romper el mineral en pedazos de tamaño adecuado.
2. Preparar una disolución de KNO_3 al 3%, lavar con esta los minerales durante 30 minutos. Agregar 10 mL por cada gramo de mineral.
3. Decantar el sobrenadante.
4. Aclarar con agua tridestilada.
5. Agitar con agua tridestilada durante 30 minutos.
6. Decantar.
7. Preparar una disolución de HNO_3 al 3% y agregar 10 mL por cada gramo de mineral, agitar durante 30 minutos.
8. Decantar el sobrenadante.
9. Aclarar con agua destilada.

10. Agregar más agua destilada y agitar durante 30 minutos.
11. Decantar.
12. En el caso que se requiera secado rápido se debe enjuagar con etanol al 100%.
13. Dejar secar.
14. Usar guates para tocar los minerales limpios.
15. Guardar en bolsas o frascos adecuados.

Preparación de ésteres

La preparación de los ésteres se realiza tanto de los estándares, es decir de los ácidos que se quieren identificar en las muestras experimentales y de las muestras irradiadas (en este caso).

Primeramente se pesa la cantidad de ácido correspondiente a la concentración con la que va a trabajarse y se coloca en un tubo de cultivo, se agregan 3 mL de metanol mezclado con trifluoruro de boro al 14% y se calienta a baño maría a una temperatura entre 80-92°C, por 30 minutos. A continuación se enfría a chorro de agua, y se evapora por corriente de aire el exceso de metanol. Se realiza una doble extracción adicionando 2 mL de tolueno y 1 mL de agua cada vez, la parte orgánica se separa y se filtra pasándola por un embudito con fibra de vidrio y sulfato de sodio anhidro. El filtrado se evapora nuevamente a un volumen fijo por corriente de aire. El éster así formado se inyecta en el cromatógrafo de gases.

Para preparar los ésteres de una muestra irradiada se coloca un volumen conocido de la muestra en un matraz de bola con junta 24/40 y se evapora en un rotavapor a temperaturas no mayores a 40°C para evitar la descomposición, en el caso de que la concentración de las muestras sea muy baja se recomienda no usar el rotavapor, en su lugar evaporar con corriente de aire. El residuo se trata de la misma forma que los otros estándares.