

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Ciencias

**RADIOLISIS DEL ACIDO SUCCINICO Y DEL
SUCCINATO DE AMONIO BAJO CONDICIONES
DE LA TIERRA PRIMITIVA**

T E S I S

Que para obtener el título de:

B I O L O G O

P r e s e n t a n :

CELIA RAMIREZ REYES DEL CAMPILLO

CARMEN AGUILAR DIAZ

Mexico, D. F., Marzo de 1982



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

RESUMEN

De acuerdo con la Teoría Oparin-Haldane, la vida es un proceso de evolución de la materia en el que podemos distinguir dos etapas: la evolución química, que consiste en la síntesis abiótica de materia orgánica y la evolución prebiológica que se refiere al surgimiento y desarrollo de la organización espacial y temporal que caracteriza a los seres vivos.

Los procesos de evolución química están ampliamente distribuidos en el Universo, como lo demuestra la existencia de moléculas orgánicas en el medio interestelar, en los meteoritos condriticos y en los espectros de los cometas. Por otra parte, se han realizado innumerables experimentos que demuestran la síntesis abiótica de materia orgánica bajo condiciones que simulan las de la Tierra primitiva. No obstante el gran número de experimentos que se han realizado en torno a los procesos de evolución química, se tiene una información limitada sobre la síntesis y la relevancia de los ácidos carboxílicos, de ahí el interés de este trabajo.

Por otra parte, se quiere enfatizar el papel que pudo haber tenido la radiación ionizante en la síntesis abiótica, debido a que su importancia ha sido poco apreciada por diferentes autores.

Con este fin, se irradiaron soluciones acuosas 0.05 M de ácido succínico a pH de 2.3 y succinato de amonio a pH de 5.2 y pH de 8.0, en ausencia de oxígeno libre, en una fuente de cobalto-60 a dosis diferentes, en un intervalo comprendido entre 11.4 y 136.8 KGy. Los resultados obtenidos demuestran que a partir de la radiólisis del ácido succínico y succinato de amonio, se pueden obtener compuestos de importancia prebiológica, como otros ácidos carboxílicos: málico, tricarbálico, butantricarboxílico y butantetracarboxílico, así como algunos aminoácidos: alanina, glicina, ácido aspártico y ácido glutámico, en el caso del succinato de amonio.

Los resultados de este estudio, muestran la viabilidad de la formación de estos compuestos en condiciones que simulan el ambiente primitivo y su importancia como precursores de moléculas más complejas durante los procesos de evolución química.

INDICE

Capítulo		Página
I.	LA TEORIA OPARIN-HALDANE	1
II.	LA TIERRA PRIMITIVA	19
	La Formación de la Tierra y la Evolución de la Corteza Terrestre	19
	La Atmósfera Primitiva	24
	Los Mares Primitivos	28
	Fuentes de Energía Libre	30
	La Utilización de Acidos Carboxílicos en Experimentos de Síntesis Abiótica	34
III.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
	Preparación de las Muestras	40
	Análisis	41
	1. Peróxidos	41
	2. Aldehidos, Cetonas y Acidos de Cade- na Corta	43
	3. Acidos Carboxílicos	43
	4. Aminoácidos	45
IV.	RESULTADOS Y DISCUSION	47
	Identificación de los Productos de Radió- lisis	47
	1. Acidos Carboxílicos	47
	2. Aminoácidos	50
	3. Aldehidos, Cetonas y Acidos de Cade- na Corta	52
	4. Peróxidos	52
	Efecto de la Dosis y del pH	53
	Análisis Cuantitativo	53
	Posibles Mecanismos de Formación	58
	Discusión	60
	BIBLIOGRAFIA	67

CAPITULO I

LA TEORIA OPARIN-HALDANE

"The answers to these questions are the hidden treasure we seek. But, as I will try to show, it is the evolutionary view that illuminates the path."

John Tyler Bonner
On Development, 1974.

Uno de los aportes fundamentales de la Teoría de la Evolución fue el darle una dimensión temporal a los organismos. Esto no sólo permitió situar el problema del origen de la vida en un contexto evolutivo sino que planteó la necesidad de resolverlo dentro del marco científico. Al aceptarse que todos los organismos descienden de un ancestro común, se volvió imperante explicar cómo surgió la primera población de seres vivos, que eventualmente daría origen a toda la diversidad biológica actual.

El problema del origen de la vida, sigue representando uno de los aspectos más importantes de la biología contemporánea, ya que es imposible entender los procesos biológicos fundamentales sin tener una idea de cómo surgen las características de los seres vivos. En el terreno filosófico, las implicaciones que tiene el explicar el surgimiento de la vida son profundas, pues no se puede tener una concepción del mundo sin intentar resolver este problema. De hecho, este es uno de los campos de investigación en donde puede verse más claramente el antagonismo entre las posiciones filosóficas materialistas e idealistas (Oparin, 1938 *et seq.*).

La biología del siglo pasado, intentó dar varias respuestas al problema del origen de la vida, pero fracasó, entre otras cosas, porque carecía de elementos que le permitiesen adoptar un punto de vista evolutivo. Los intentos de explicar el fenómeno de la vida con

base en las propiedades físicas y químicas de la materia, llevaron al florecimiento de una corriente reduccionista y mecanicista, que trató de explicar el origen de la vida con base en el surgimiento al azar de una molécula "viviente" en los mares primitivos (Troland, 1914; Muller, 1929). Este tipo de teorías no sólo le atribuían a una molécula la esencia de la vida sino que constitufan, de hecho, un replanteamiento de la generación espontánea a nivel molecular. En este sentido, representaron un retroceso en la solución del problema. Por otra parte, dado que la probabilidad de que surja por azar una molécula de este tipo es muy baja, el origen de la vida era interpretado en términos de una "feliz casualidad" y por lo tanto, no podía ser abordado experimentalmente.

Una de las principales causas que impedía el desarrollo de un planteamiento evolutivo, era la idea de que las sustancias orgánicas sólo pueden ser sintetizadas por los seres vivos, a pesar de que Wöhler ya había demostrado la síntesis de la urea desde 1828. Esta idea seguía prevaleciendo entre la mayoría de los científicos, lo que llevó a muchos autores, por ejemplo a Herrera, 1907, a pensar que los seres vivos se habían originado directamente de la materia inorgánica y que una vez formados habían sintetizado en su interior compuestos orgánicos. Estas ideas presentaban una contradicción interna ya que negaban la posibilidad de un proceso de evolución química previo a la aparición de la vida, y en consecuencia concebían el surgimiento de los seres vivos desde un punto de vista mecanicista y como un evento repentino.

La teoría que A.I. Oparin postuló por primera vez en una conferencia ante la Sociedad Botánica de Moscú en 1922 y que luego recogió en un pequeño libro que se publicó a finales de 1923 (Oparin, 1924), no sólo superó todos estos obstáculos sino que planteó desde una perspectiva evolutiva, las diferentes etapas que condujeron al surgimiento de los seres vivos. Aunque en el siglo pasado algunos autores como Engels (1934), Sheffer (Oparin, 1973), Timiryazev (Oparin, 1973) y otros, ya habían planteado que para resolver el problema

del origen de la vida era necesario adoptar un punto de vista evolutivo, sus ideas habían pasado inadvertidas para la mayoría de los científicos y por lo tanto no ejercieron una influencia significativa en el pensamiento en torno al problema del origen de la vida.

Oparin se interesó en el problema del origen de la vida a partir de sus estudios sobre el origen de la fotosíntesis y los organismos más sencillos que conocemos (Lazcano-Araujo, 1981) pero contrariamente a lo que se pensaba entonces, llegó a la conclusión de que los primeros seres vivos debieron ser heterótrofos, esto es, se alimentaban de sustancias orgánicas ya sintetizadas (Oparin, 1924).

Una cuestión importante desde el punto de vista histórico es determinar cuáles fueron los antecedentes científicos e ideológicos que influenciaron a Oparin en el planteamiento de sus postulados de 1924. El mismo Oparin (Lazcano-Araujo, 1981) ha aclarado esta cuestión: el darwinismo.

Así, llegó a la conclusión de que para poder resolver el problema del origen de la vida en términos evolutivos, era necesario explicar primero cómo pudieron originarse los compuestos orgánicos en ausencia de seres vivos. En la actualidad esto no se observa sobre la superficie terrestre debido a que los organismos degradarían cualquier compuesto orgánico que surgiese abióticamente. Por otra parte, la biosfera ha modificado las condiciones de la Tierra en tal forma que dicha síntesis es imposible actualmente.* Para demostrar que la síntesis abiótica de materia orgánica es posible, Oparin utilizó dos tipos de evidencias: la detección de moléculas orgánicas en algunos meteoritos así como en los espectros de los cometas y de algunas estrellas, y los experimentos de Mendeleev que indicaban que los carburos metálicos bajo la acción del vapor de agua a altas temperaturas y presiones pueden originar hidrocarburos (Oparin, 1924).

*Sin embargo, es necesario señalar que aunque no hubiese surgido la vida, probablemente la evolución del planeta hubiese llevado a condiciones en las que la síntesis abiótica no sería posible (Margulis y Lovelock, 1974).

Por lo tanto, en ausencia de seres vivos, los gases de la atmósfera de la Tierra primitiva (metano, amoníaco, agua y pequeñas cantidades de oxígeno) habrían reaccionado, gracias al aporte de energía proveniente de fuentes como el calor de los volcanes, para formar compuestos orgánicos. Estos se habrían acumulado en las mareas primitivas y eventualmente habrían dado origen a sustancias de elevado peso molecular. Posteriormente éstas se habrían separado de la solución formando coágulos o geles que sujetos a un proceso de "selección natural" primitiva habrían dado origen a los primeros organismos (Oparin, 1924).

Aunque algunos autores como Graham (1976), han señalado que en la forma en que Oparin planteaba esta última etapa podemos observar un cierto reduccionismo, de hecho, en este planteamiento encontramos lo que posteriormente habría de convertirse en la etapa de evolución precelular y que desde el punto de vista teórico ha permitido dar una alternativa evolutiva a ese reduccionismo. En esta etapa Oparin no sólo explica el surgimiento de la individualidad y la estructura que caracteriza a los seres vivos, sino que propone el mecanismo por el cual se adquiere una estructura adaptada a las condiciones del medio: "la selección natural" primitiva.*

El esquema que Oparin planteó en 1924, no sólo resolvió el problema del origen de la vida en un contexto materialista y evolutivo sino que permitió abordarlo experimentalmente. Como dice Bernal en su libro The Origin of Life (Bernal, 1967):

"...el ensayo de Oparin contiene en sí los gérmenes de un nuevo programa de investigación química y biológica. Fue un programa que él mismo llevó a cabo en los años subsiguientes pero que también inspiró el trabajo de muchos otros investigadoresEl programa de Oparin no responde a todas las preguntas, de hecho no contesta ninguna, pero las preguntas que hace son muy acertadas y sustantivas, y han dado lugar a un inmenso caudal de investigación en las cuatro décadas transcurridas desde que

*A este tipo de selección posteriormente se le dió el nombre de protoselección natural para distinguirla de la selección natural entendida en términos darwinistas (ver, por ejemplo, Oparin y Gladilin, 1980).

fue escrito...Este documento es importante porque es el punto de partida para todos los demás y a pesar de sus claros defectos e inexactitudes puede ser corregido y de hecho lo ha sido con posteridad."

En forma independiente, en 1929 J.B.S. Haldane postuló una serie de ideas semejantes a las de Oparin en relación al problema del origen de la vida. Al igual que Oparin, Haldane reconoció que en ausencia de seres vivos, los compuestos orgánicos se habrían sintetizado abióticamente en las condiciones de la Tierra primitiva. Haldane apoyaba esta idea en los experimentos de Baly (Farley, 1977), quien había demostrado que se podían obtener compuestos orgánicos al irradiar con luz ultravioleta una mezcla de agua y dióxido de carbono (Haldane, 1929).

Sin embargo a diferencia de Oparin, Haldane creía que los primeros seres vivos habrían sido semejantes a virus. Esto planteaba un problema, ya que era necesario explicar cómo ocurrió la transición de un virus a las primeras células. Por otro lado, desde el punto de vista de los conocimientos que tenemos actualmente sobre los virus es difícil pensar que éstos pudieran ser los ancestros de los seres vivos, ya que sólo pueden replicarse en el interior de una célula.

En 1936, Oparin publica una segunda versión de su libro, en la que el materialismo dialéctico empieza a jugar un papel fundamental como un método para conocer la Naturaleza (Graham, 1976; Farley, 1977; Lazcano-Araujo, 1981). Por una parte, Oparin eliminó cualquier traza de reduccionismo que hubieran tenido sus planteamientos anteriores y por otra, establece claramente la existencia de diferentes niveles de organización de la materia, con leyes que les son propias y que no están presentes en los niveles de menor complejidad. Oparin desarrolla más ampliamente lo que constituye la etapa de evolución precelular e introduce por primera vez a los coacervados como un modelo de los sistemas que antecedieron a los seres vivos (Oparin, 1938).

Este libro no sólo es importante porque marca una evolución en

el pensamiento de Oparin, sino porque alcanzó una gran difusión en Occidente y se convirtió en el punto de partida para que algunos años después, se iniciase la investigación experimental sobre el problema del origen de la vida. En efecto, en 1953, S.L. Miller y H.C. Urey (Miller, 1953, 1955, 1957a, 1957b, 1959) basándose en el libro de Oparin de 1936, decidieron simular la atmósfera primitiva sometiendo una mezcla de metano, amoníaco, hidrógeno y agua a la acción de descargas eléctricas, para tratar de demostrar que la síntesis abiótica era posible en las condiciones de la Tierra primitiva. Al analizar los productos obtenidos, detectaron entre otros compuestos, aminoácidos, ácidos carboxílicos y urea (Miller, 1953, 1955) y en consecuencia sus resultados se convirtieron en una de las evidencias experimentales más fuertes en favor de las ideas de Oparin.

En los últimos años, la teoría Oparin-Haldane se ha ido desarrollando y enriqueciendo gracias al aporte de un gran número de evidencias observacionales, experimentales y teóricas que no sólo la han ido reforzando, sino que han permitido caracterizar más ampliamente las diferentes etapas que condujeron a la aparición de los seres vivos. En 1972, Oparin (Oparin, 1972) resumió su teoría en los siguientes pasos:

- I. Aparición de hidrocarburos, cianógenos y sus derivados en el medio interestelar y en la Tierra primitiva.
- II. Síntesis abióticas de monómeros y polímeros en la Tierra primitiva - Formación de la sopa primitiva.
- III. Formación de sistemas polimoleculares con separación de fase y capaces de interactuar con el medio ambiente - Aparición de los protobiontes.
- IV. Evolución de los protobiontes. Desarrollo del metabolismo y de estructuras moleculares y supermoleculares a partir de la evolución prebiológica - Aparición de los eubiontes.

Las dos primeras etapas constituyen el periodo de evolución quí-

nica, que está determinado por las leyes físicas y químicas del Universo y las dos últimas corresponden al periodo de evolución prebiológica, durante el cual surge la organización espacial y temporal que caracteriza a los seres vivos a través de la operación de una nueva ley: la protoselección natural. Al final de la última etapa, con el surgimiento de la vida, se inicia la evolución biológica con la selección natural.

El periodo de evolución química, representa una fase fundamental en el proceso de evolución de la materia que condujo al surgimiento de la vida, ya que es durante esta etapa en la que se formaron los compuestos orgánicos, que intervinieron en la composición de los primeros seres vivos. Probablemente esta sea la etapa mejor estudiada debido al gran número de experimentos que se han realizado en torno a ella (ver por ejemplo los excelentes trabajos de Lemmon, 1970; Miller y Orgel, 1974; Oró, *et al.*, 1974; Keosian, 1975; Fox y Dose, 1977). En la actualidad, utilizando diferentes precursores y fuentes de energía, en ausencia de oxígeno libre, se ha podido demostrar la síntesis abiótica de la mayoría de los compuestos que intervienen en la composición de los seres vivos, bajo condiciones que simulan las de la Tierra primitiva. En la tabla I. 1 se muestra un resumen de algunas de las reacciones con las que se pueden obtener compuestos orgánicos de importancia prebiológica.

Por otra parte, se cuenta con una serie de evidencias que apoyan la hipótesis de los procesos de evolución química en la Naturaleza.

El desarrollo de la radioastronomía, ha permitido identificar en las nubes de gas y polvo interestelares, un gran número de moléculas orgánicas (cf. Mann y Williams, 1980; ver también Turner, 1980), lo que ha venido a demostrar que la síntesis abiótica de materia orgánica se está llevando a cabo en otras partes del Universo. Sin embargo, a pesar de que algunas de las moléculas identificadas son los precursores prebiológicos de la mayoría de los compuestos presentes

TABLA 1.1 MECANISMOS DE FORMACION DE COMPUESTOS DE IMPORTANCIA PREBIOLÓGICA.*

1.-	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	CATALISIS TIPO FISCHER-TROPSCH ^o	HIDROCARBUROS ACIDOS GRASOS
2.-	CH_2O	CATALISIS BASICA →	RIBOSA
3.-	CH_3CHO CH_2O	CATALISIS BASICA →	DEBONTRITONA
4.-	HCNO HCN NH_3	SINTESIS DE STRECKER →	AMINOACIDOS HIDROACIDOS
5.-	RCNO , HCN NH_3 , CH_2S	SINTESIS DE STRECKER →	CISTEINA, METIONINA
6.-	HCN	CATALISIS BASICA →	ADENINA, GUANINA
7.-	$\text{HC}_3\text{N} + \text{UREA}$	CONDENSACION →	URACILO, CITOSINA
8.-	HC_3N , UREA + CH_2O	MIORAZINA →	TIMINA
9.-	AMINOACIDOS	CIANAMIDA →	OLIGOPEPTIDOS
10.-	MONONUCLEOTIDOS	CIANAMIDA →	OLIGONUCLEOTIDOS
11.-	ISOPRENO	U.V., RADIACION IONIZANTE →	POLIISOPRENOIDES
12.-	ACIDOS GRASOS, GLICEROL FOSFATO BASES	CIANAMIDA →	LIPIDOS NEUTROS FOSFOLIPIDOS

* TOMADA DE LAZCARRA-AZUJO Y ORO, 1981

en los seres vivos (ver tabla 1. 2), las condiciones de densidad ($10^3 \leq \rho \leq 10^6$) y temperatura ($10^\circ\text{K} \leq T \leq 100^\circ\text{K}$) y en especial la ausencia de agua líquida, hacen imposible el surgimiento y la existencia de vida en el medio interestelar (Oró, et al., 1980). ¿Qué papel jugaron entonces las moléculas interestelares en el origen de la vida en la Tierra? Podemos decir que ninguno, ya que como veremos, las condiciones físicas que se dieron durante la formación del Sistema Solar, deben haber destruido la mayoría de las moléculas orgánicas presentes en el material de donde se formó la Tierra.

Tabla I. 2 Moléculas Interestelares y Reacciones en las que Participan en los Procesos de Evolución Química*

<u>Molécula Interestelar</u>	<u>Tipo de Reacciones</u>
hidrógeno	reducciones
agua	hidrólisis, donador de grupos hidroxilo y como solvente
amoníaco	donador del grupo amino, catalizador básico
monóxido de carbono (+ hidrógeno)	formación de hidrocarburos y ácidos grasos
formaldehído	formación de monosacáridos (ribosa) y glicerol
acetaldehído	formación de desoxipentosas (desoxirribosa)
tioformaldehído	formación de cisteína y metionina
aldehídos (+ ácido cianhídrico)	formación de aminoácidos
ácido cianhídrico	formación de purinas (adenina y guanina) y aminoácidos
cianoacetileno	formación de pirimidinas (citosina, uracilo y timina)
cianamida	formación de polipéptidos, polinucleótidos y lípidos

* Modificada a partir de Oró, et al., 1978

El análisis de los meteoritos también ha resultado muy valioso, pues ha aportado una de las pruebas más fuertes en favor de los procesos de evolución química. Los meteoritos son importantes ya que junto con las rocas lunares, constituyen el único material de origen extraterrestre que se ha podido analizar en el laboratorio. Por otro lado, los meteoritos son objetos muy antiguos, con una edad promedio de 4.6×10^9 años y dado que provienen de cuerpos poco masivos situados en la zona de los asteroides, han sufrido pocas alteraciones en su composición química, por lo que nos permiten obtener información acerca de los procesos que ocurrieron en el Sistema Solar primitivo (Wood, 1979). De hecho, podemos considerar a los meteoritos como modelos de la Tierra primitiva.

Desde el punto de vista de los procesos de evolución química, los meteoritos más interesantes son las condritas carbonáceas que pertenecen al grupo de los llamados meteoritos pétreos, compuestos fundamentalmente de silicatos. Las condritas carbonáceas se caracterizan por tener una matriz de silicatos impregnada con material orgánico. Dependiendo de la concentración de carbono que presentan (Larimer y Anders, 1967) se subdividen en tres grupos (ver tabla I. 3) de los cuales el menos alterado químicamente y por lo tanto el más primitivo es el de las condritas CI.

Tabla I. 3 Porcentaje de Volátiles en las Condritas Carbonáceas*

	% C	% S	% H ₂ O
CI	2.7 - 5.0	5.2 - 6.7	18 - 22
CII	1.1 - 2.8	2.3 - 3.7	5 - 17
CIII	0.2 - 0.6	1.8 - 2.4	0.1 - 1.5

*Tomada de Fox y Dose, 1977

* Aunque ciertos autores (cf. Wetherill, 1974) consideran que algunos meteoritos pudieran ser los restos de núcleos de cometas muy antiguos.

La materia orgánica en las condritas se encuentra en dos formas: compuestos solubles en disolventes orgánicos y material insoluble o querógeno. A pesar de que casi el 90 % corresponde al querógeno, que es un material polimérico en donde predominan los grupos aromáticos, la falta de técnicas de análisis adecuadas ha hecho imposible el determinar su estructura química (Nagy, 1975). Sin embargo, el estudio de la materia orgánica soluble ha resultado muy fructífero pues ha permitido identificar un gran número de compuestos de importancia prebiológica: hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ácidos grasos, hidroxiacidos, bases nitrogenadas, porfirinas, alcoholes y fenoles (Hayes, 1967; Oró, 1972; Nagy, 1975). De especial interés para este estudio es la detección de ácidos carboxílicos en los meteoritos Murchison y Murray, dos condritas de tipo CII (Yuen y Kvenvolden, 1973; Kvenvolden, 1974; Lawless, *et al.*, 1974), ya que estos resultados junto con los datos obtenidos de los experimentos de laboratorio (ver tabla II.6) nos permiten suponer la existencia de este tipo de compuestos en la Tierra primitiva. En la tabla I.4 se muestran los ácidos mono y dicarboxílicos detectados hasta el momento y cuya abundancia es aproximadamente cien veces mayor que la concentración de aminoácidos detectados en estas mismas muestras meteoríticas (Lawless, 1980).

A partir de los estudios realizados sobre los ácidos carboxílicos presentes en los meteoritos condriticos, se han podido observar algunas tendencias en la distribución y abundancia de este tipo de compuestos:

1. Se encuentran presentes todos los isómeros posibles de los compuestos con 2, 3 y 4 átomos de carbono así como la mayoría de los isómeros de los compuestos con 5 y 6 átomos de carbono.
2. Existe una distribución homogénea en relación al número de compuestos presentes con un número de átomos de carbono par e impar.
3. Los ácidos carboxílicos con átomos de carbono asimétricos ó enantiómeros, se encuentran en mezclas racémicas.
4. Al igual que en el caso de los aminoácidos, se observa una dis-

Tabla I. 4 Ácidos Carboxílicos detectados en Condrítas Carbonosas*

MONOCARBOXILICOS

<u>átomos de carbono</u>	<u>nombre</u>
2	etanoico (acético)
3	propanoico (propiónico)
4	butanoico (butírico) 2-metilpropanoico (isobutírico)
5	pentanoico (valérico) 3-metilbutanoico (isovalérico) 2,2 dimetilpropanoico 2-metilbutanoico
6	hexanoico (caproico) 4-metilpentanoico (isocaproico) 2-metilpentanoico 3-metilpentanoico 2,3 dimetilbutanoico 2,2 dimetilbutanoico o 2-etilbutanoico
7	heptanoico (ac. heptoico) 4-metilhexanoico
8	octanoico (ac. caprílico)

DICARBOXILICOS

<u>átomos de carbono</u>	<u>nombre</u>
2	etanedioico (oxálico)
3	propanedioico (malónico)
4	butanedioico (succínico) butanedioico (maleico y/o fumárico)
5	pentanedioico (glutárico) 2-metilbutanedioico (metilsuccínico)
6	hexanedioico (adípico) 2,2 dimetilbutanedioico 2,3 dimetilbutanedioico 3-metilpentanedioico
7	3-metilhexanedioico heptanedioico (pimélico)
8	octanedioico (subérico)
9	nonanedioico (azelaico)

* Tomada de Kvenvolden, 1974

minución en la concentración de los compuestos al aumentar el número de átomos de carbono (Lawless, 1980).

La importancia de estos resultados radica en que permiten establecer una serie de criterios para resolver el problema que representa la posible contaminación de los meteoritos con materia orgánica terrestre. Entre los criterios que nos permiten establecer que los compuestos presentes en los meteoritos condriticos son de origen abiótico, podemos mencionar los siguientes:

1. La presencia de mezclas racémicas, ya que los seres vivos sólo usan uno de los enantiómeros.*
2. La existencia de isómeros no presentes en los organismos.
3. Una distribución homogénea en relación a los compuestos con un número par o impar de átomos de carbono, ya que en la biósfera se observa una marcada preferencia por los compuestos con un número par de átomos de carbono.
4. Finalmente, las comparaciones que se han hecho entre los experimentos de síntesis abiótica y la materia orgánica en las condritas, demuestran que el tipo de compuestos formados es semejante (Miller, 1974; Zeitman, et al., 1974; Miller, et al., 1976; Lawless, 1980; Yuen, et al., 1981).

Existen dos mecanismos para explicar la síntesis abiótica de los compuestos orgánicos detectados en meteoritos: las reacciones tipo Fischer-Tropsch que requieren de altas presiones y temperaturas así como la presencia de catalizadores de hierro-níquel y las reacciones de alta energía, tipo Miller-Urey, que se llevan a cabo mediante descargas eléctricas o radiación ionizante (Nagy, 1975; Miller, et al., 1976). En particular, las evidencias que se tienen acerca de la presencia de isótopos radioactivos de vida media corta como el ^{26}Al en los cuerpos parentales de los meteoritos (Clayton, et al., 1973; Gray y Comps-

* Aunque esta evidencia por sí sola no es suficiente ya que una asimetría inicial pudo haber sido afectada por procesos de racemización.

ton, 1974) confirman la idea de que este tipo de fuente de energía pudo haber jugado un papel importante en la formación de algunas de las moléculas presentes en los meteoritos condriticos.

Finalmente, las otras evidencias que tenemos de los procesos de evolución química provienen del estudio de los cometas. Estos son cuerpos relativamente pequeños, con un diámetro entre 1 y 10 km y una masa entre 10^5 y 10^7 g, constituidos principalmente por hielos y clatratos de compuestos sencillos con inclusiones de material refractario como metales y silicatos. Los cometas provienen de la nube de Öpik-Oort que se encuentra a una distancia de 10^5 U.A. y dado que presentan una mayor cantidad de volátiles que las condritas CI, se les considera los cuerpos menos alterados químicamente del Sistema Solar (Delsemme, 1980).

El análisis de los espectros de los cometas ha revelado la existencia de un gran número de moléculas y radicales orgánicos así como de otras especies químicas (ver tabla 1. 5).

Con base en estos datos y en los resultados de ciertos experimentos de síntesis abiótica, algunos autores (Irvine, et al., 1980; Moore, et al., 1980; Oró, et al., 1980; Lazcano-Araujo y Oró, 1981) han propuesto la existencia de moléculas orgánicas más complejas

Tabla 1. 5 Especies Químicas Observadas en el Núcleo de los Cometas*

Orgánicas	C, C ₂ , C ₃ , CH, CN, C ₂ , C ₃ , HCN, CH ₂ CN
Inorgánicas	H, NH, NH ₂ , O, OH, H ₂ O, S
Metales	Na, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu
Iones	C ⁺ , CO ⁺ , CO ₂ ⁺ , CH ⁺ , H ₂ O ⁺ , OH ⁺ , Ca ⁺² , N ₂ ⁺ , CN ⁺
Polvo	Silicatos (bandas de reflexión infrarroja)

* Tomada de Delsemme, 1980

en el núcleo de los cometas. Estas moléculas pudieron originarse de diferentes formas: por la acción del viento solar, la luz ultravioleta y los rayos cósmicos sobre los hielos en la superficie del cometa; a partir de la radiación ionizante producida por isótopos como el ^{26}Al o bien pudieron heredarse de la nebulosa presolar (Lazcano-Araujo y Oró, 1981).

Los cometas y los meteoritos jugaron un papel importante en los procesos de evolución de la materia que condujeron al origen de la vida en la Tierra, sobre todo en lo que se refiere a la creación de microambientes en la Tierra primitiva. Como lo demuestran las superficies de la Luna, Mercurio, Marte y los satélites de los planetas exteriores, un gran número de cuerpos chocaron contra la superficie de los planetas interiores durante las últimas etapas de formación del Sistema Solar. Estos meteoritos y cometas habrían contribuido con volátiles y con energía en forma de ondas de choque a la síntesis abiótica de materia orgánica.

Finalmente, es necesario señalar que aunque la mayor parte de los gases de la atmósfera secundaria de la Tierra son el producto del degasamiento interno del planeta, el aporte de volátiles por cometas y meteoritos también pudo haber sido significativo (Oró, 1961; Lazcano-Araujo y Oró, 1981).

Con base en todo lo anterior, podemos concluir que los procesos de evolución química están ampliamente distribuidos en el Universo y que en efecto podemos hablar de una cosmoquímica universal (Oró, 1963). Sin embargo, el hecho de que ocurran procesos de evolución química no implica necesariamente el surgimiento de la vida. La síntesis abiótica de compuestos orgánicos es una condición necesaria pero no suficiente para que aparezca la vida. Los seres vivos son entidades que presentan un orden espacial y estructural muy complejo y es imposible pensar que pudieran surgir directamente de los compuestos orgánicos sintetizados abióticamente. Los organismos deben haber sido precedidos por sistemas más sencillos que reunían algunas de las características más generales de los seres vivos; es decir, eran microsistemas polimoleculares, termodinámicamente abier-

tos y con una separación de fase (cf. Oparin, 1972), los procesos de evolución prebiológica, se refieren precisamente al surgimiento y a la evolución de estos sistemas precelulares o protobiontes.

Al igual que los procesos de evolución química se estudian a partir de experimentos en los que se simulan las características de la Tierra primitiva, los procesos de evolución prebiológica se estudian a través de modelos de estructuras precelulares. Existen muchos sistemas: coacervados, microesférulas, sulfobios, protoliposomas, jeewanu, etc., pero aunque muchos de ellos presentan desventajas como modelos, nos han permitido establecer algunos principios generales en relación a la evolución prebiológica. Entre otras cosas, durante esta etapa se llevó a cabo una selección de los monómeros que intervienen en la composición de los seres vivos, surgió un protometabolismo y un código genético así como una membrana que separaba al medio interno del medio externo.

En la hidrósfera primitiva, debe haber surgido un gran número de sistemas precelulares que interaccionaban de forma diversa con el medio ambiente. Debido a que presentaban diferencias en su composición química, algunos crecían rápidamente y se fragmentaban, mientras que otros se volvían inestables y desaparecían. Este proceso, en el que sólo algunos sistemas son estables en determinado medio ambiente representa el surgimiento de una nueva ley: la protoselección natural (Oparin y Gladilin, 1980), que al actuar sobre los protobiontes permitió que éstos evolucionaran hacia formas cada vez más complejas.

La evolución de los protobiontes consistió en el desarrollo de su orden espacial y temporal, esto implicó la aparición de mecanismos primitivos de transporte a través de la membrana, de un protometabolismo a base de catalizadores inorgánicos y catalizadores orgánicos sencillos, así como de la interacción entre polinucleótidos y polipéptidos que conduciría eventualmente al establecimiento del código genético. Gracias a la acción de la protoselección natural sobre los protobiontes se fue desarrollando la adaptación de cada una de

sus estructuras para las funciones que debían desempeñar en el todo y eventualmente los protobiontes dieron origen a los primeros seres o eubiontes (figura I. 1) (Oparin, 1938, et seq).

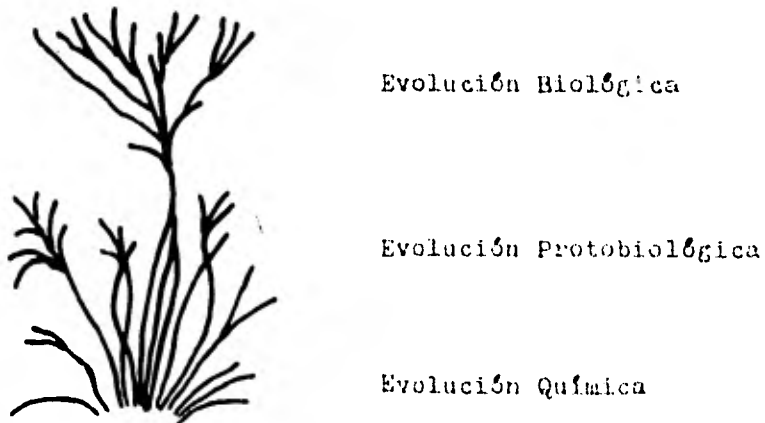


Figura I. 1 Esquema de los Procesos de Evolución de la Materia que Condujeron al Surgimiento de la Vida. (Oparin, 1971)

Los eubiontes eran probablemente procariotes unicelulares que se alimentaban de los compuestos orgánicos producto de la síntesis abiótica, esto es, eran organismos heterótrofos. Es posible que carecieran de pared celular como algunas bacterias contemporáneas del género Mycoplasma y dado que su metabolismo era bastante sencillo probablemente tenían un genoma de bajo peso molecular. Como el medio ambiente prebiótico era esencialmente anóxico, estos primeros seres vivos debieron ser anaerobios estrictos. Los eubiontes crecieron y se desarrollaron en determinados microambientes de la Tierra primitiva, posiblemente asociados a lodos y sedimentos donde no sólo encontraban una mayor concentración de materia orgánica sino que se protegían contra la acción destructiva de la luz ultravioleta (cf. Margulis, 1981).

El descubrimiento de estromatolitos en el grupo de Warrawoona, Australia (Lowe, 1980; Walter, et al., 1980; Groves, et al., 1981)

y de microfósiles en la formación Swartkoppie en Sudáfrica (Knoll y Barghoorn, 1977), con una edad aproximada de 3.5×10^9 años, así como las evidencias que provienen del análisis de la longitud del segmento de poli A del rRNA de organismos actuales (Carlin, 1980) parecen indicar que la vida surgió rápidamente en nuestro planeta, probablemente hace unos 4.0×10^9 años.

CAPITULO II

LA TIERRA PRIMITIVA

¿En qué condiciones se llevó a cabo la síntesis abiótica de materia orgánica en la Tierra primitiva? Esta es una pregunta fundamental, que es necesario contestar si se quiere diseñar un experimento que sea relevante desde el punto de vista del problema del origen de la vida. Sin embargo, es necesario señalar que es imposible reproducir en el laboratorio todas las condiciones que se piensa existieron en la Tierra primitiva, ya que la diversidad de microambientes prebióticos debe haber sido comparable a la actual, sólo que en ausencia de seres vivos. No obstante, a pesar de que nuestros ensayos constituyan modelos teóricos y experimentales muy burdos de la Tierra primitiva, la información que se ha podido obtener de ellos, nos ha permitido tener una concepción más clara de algunos de los procesos de evolución de la materia, que eventualmente condujeron al origen de la vida en la Tierra. En este capítulo veremos entonces, cuáles son los modelos que se tienen acerca de algunos aspectos de la evolución geológica del planeta.

La Formación de la Tierra y la Evolución de la Corteza Terrestre

La determinación de la edad de las rocas lunares y de los meteoritos, mediante el uso de isótopos radioactivos, ha permitido establecer que la Tierra se formó junto con el resto del Sistema Solar hace aproximadamente 4.6×10^9 años (Moorbath, 1977, 1978; Tarling, 1978; Kirsten, 1978). De acuerdo con la mayoría de las teorías actuales, el Sistema Solar se formó a partir del colapso gravitacional de una nube de gas y polvo interestelar (Cameron, 1974, 1978; Field, *et al.*, 1978). Aunque existen muchas causas que pueden provocar el colapso de una nube, la detección de un exceso de ^{26}Mg , producto del decaimien-

to radioactivo del ^{26}Al en el meteorito de Allende y en otras condritas, ha llevado a muchos autores (Clayton, *et al.*, 1973; Gray y Compton, 1974; Latimer, *et al.*, 1977; Black, 1978), a postular que el colapso se debió a una onda de choque producida al explotar una supernova en las cercanías de la nebulosa presolar.

Durante el colapso, la conservación del momento angular, determinó que la nube adoptase la forma de un disco que giraba rápidamente. Debido a que la temperatura de la parte central del disco era más elevada que la de las zonas de la periferia, se establecieron corrientes de convección que permitieron por un lado, que la mayor parte del momento angular se distribuyera entre los protoplanetas y por otro que el material se concentrara en la parte central constituyendo el protosol.

Las partículas sólidas que no fueron arrastradas por las corrientes de convección, tendieron a concentrarse en el plano central de la nebulosa atraídas por la fuerza de gravedad. Al chocar unas con otras se producían agregados cada vez mayores que eventualmente dieron origen a los planetas (Cameron, 1974, 1978; Harris, 1978). Al parecer la composición química del material que dió origen a los planetas era muy heterogénea. El gradiente térmico que se estableció en la nebulosa presolar, determinó que muchas de las partículas entrasen en equilibrio químico con el gas nebular, en función de la temperatura de la zona en la que se encontraban, de acuerdo con una secuencia como la que se observa en la tabla II.1 (Field, *et al.*, 1978; Wood, 1979).

TEMPERATURA (°K)	MATERIAL CONDENSADO	ELEMENTOS RETIRADOS
1400 - 1600	SILICATOS DE ALUMINIO Y MAGNESIO	Ca, Al
1200 - 1300	SILICATOS DE MAGNESIO Y FIERRO	Mg, Si, Fe
1000 - 1100	SILICATOS ALCALINOS	Na
600 - 700	SULFURO DE FIERRO	S
100 - 200	HIELOS DE AGUA, METANO Y AMONIACO	C, N, O
0 - 100	ARGON Y NEON SOLIDOS	Ne, Ar

* Tomada de Field, *et al.*, 1978

Debido a esto los cuerpos en las zonas externas del Sistema Solar retuvieron más volátiles que los de las zonas internas donde las temperaturas eran más elevadas. A pesar de que los planetas interiores perdieron volátiles, conservaron muchos de ellos atrapados en forma sólida (Pollack y Yung, 1980) y el intenso choque de meteoritos y cometas a que se vieron sujetos durante las últimas etapas de formación del Sistema Solar, también les proporcionó una cantidad significativa de material que se condensó a bajas temperaturas (Oró, et al., 1980; Lazcano-Araujo y Oró, 1981).

La presencia de radiación ionizante en el Sistema Solar primitivo, producto del decaimiento radiactivo de isótopos como el ^{26}Al (Papanastassiou, et al., 1977), también jugó un papel importante en los procesos de diferenciación química. Ya Nagy (1975) había sugerido que algunos de los compuestos orgánicos presentes en los meteoritos se pudieran haber sintetizado debido a la acción de la radiación ionizante. El descubrimiento de un exceso de ^{26}Mg en el meteorito de Allende y en otras condritas (Clayton, et al., 1973; Gray y Compston, 1974), parece confirmar efectivamente la presencia de una densidad mayor de radiación ionizante en la historia temprana del Sistema Solar. Esta idea, que solamente ha sido explorada por algunos autores (Oró, et al., 1977; Irvine, et al., 1980; Lazcano-Araujo y Oró, 1981), podría servir como un modelo adicional para explicar la presencia de compuestos orgánicos en meteoritos, cometas y otros cuerpos primitivos del Sistema Solar.

Una consecuencia importante de estos procesos, son las diferencias en composición química que observamos entre los planetas interiores compuestos de hierro y níquel y los planetas exteriores constituidos por compuestos volátiles (Lewis, 1974).

Existen muchas controversias en relación con el proceso de acreción que dió origen a los planetas. Se han propuesto varios modelos (ver tabla II. 2), pero ninguno ha sido aceptado universalmente (Brett, 1978; Wood, 1979). Sin embargo independientemente del modelo que se acepte, el hecho es que la Tierra rápidamente sufrió un proceso de diferenciación química que llevó al establecimiento de un núcleo,

Tabla II.2 Modelos de Acreción de la Tierra.*

<u>Modelo</u>	<u>Referencias</u>	
Acreción Homogénea	Elsasser, 1963; Lewis, 1973	El decaimiento radioactivo produce el calor necesario para que se produzca la diferenciación química del planeta.
Acreción Inhomogénea	Turekian y Clark, 1969; Clark, <u>et al.</u> , 1972	El Fe-Ni se condensan directamente de la nebulosa, debido a una temperatura más alta de condensación, luego se condensan los silicatos.
Reducción durante la Acreción	Ringwood, 1966	El interior se condensa a bajas temperaturas, la parte externa se calienta por los impactos, produciendo la reducción del Fe a partir del carbono que se oxida a CO ₂ .
Acreción Homogénea lejos del equilibrio termodinámico	Anderson y Hanks, 1972	Los cuerpos con una composición semejante a la de los meteoritos condriticos constituyeron a los planetas, la energía liberada durante la acreción produce la diferenciación química del planeta.

*Modificada a partir de Brett, 1978.

un manto y una corteza. Este patrón de diferenciación se debió fundamentalmente a la liberación de energía durante el proceso de acreción y al decaimiento de los elementos radioactivos (Wood, 1979; Goodwin, 1981). Durante este proceso, los elementos pesados como el hierro, el níquel y algunos metales afines, se separaron y se concentraron en la parte central constituyendo el núcleo, mientras que otros elementos más ligeros como el silicio, aluminio, potasio y azufre reaccionaron para formar los silicatos que constituyen al manto. Junto con estos elementos se concentraron en la parte superior del manto y posteriormente en la corteza, algunos elementos radioactivos como el uranio, y el torio cuyo radio iónico y afinidades químicas, sólo les permiten acomodarse en las estructuras cristalinas abiertas que caracterizan a los silicatos y óxidos del manto superior y sobre todo de la corteza, y no en las estructuras cristalinas cerradas presentes en el núcleo (Ahrens, 1965; Siever, 1975; O'Nions, *et al.*, 1980; Henderson, 1981). Estos elementos son muy importantes ya que como se verá más adelante, seguramente constituyen una de las fuentes de energía libre disponible para la síntesis abiótica de materia orgánica.

Una vez constituido el manto, la formación y evolución de la corteza terrestre, dependió fundamentalmente de la rapidez con la que se enfrió el planeta (figura II. 1).

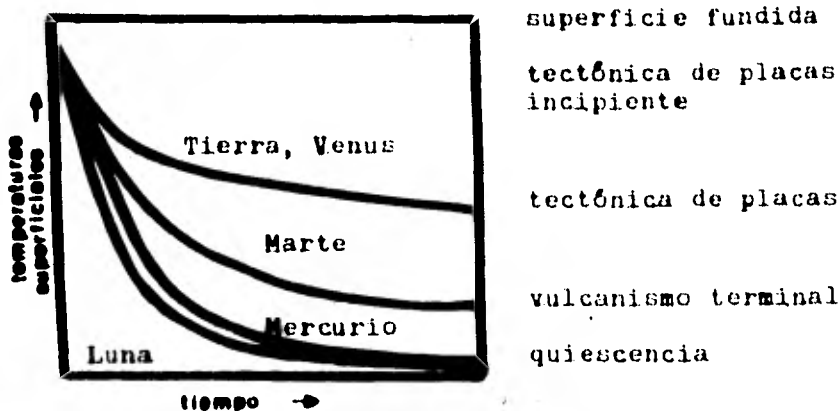


Figura II.1 Diferentes Etapas en la Evolución Geológica de un Planeta dependiendo de la Temperatura (Modificada a partir de Wood, 1979)

Al enfriarse la Tierra, la cristalización parcial y diferenciación del manto condujo a la formación de una protocorteza delgada de anortita. Por debajo de ésta, el manto residual dió origen a una capa de granito y finalmente a una de gabbro (Shaw, 1976; Woolley, 1981). Esta protocorteza era muy inestable y era fracturada por las corrientes de convección del manto y por el gran número de cometas y meteoritos que chocaron contra la Tierra en esta época. Como resultado de estos procesos se formaron rocas más diferenciadas químicamente que las anteriores y se produjo una inversión de la estratificación de forma que el material silíceo menos denso quedó sobre la anortita (Shaw, 1976; Goodwin, 1981; Woolley, 1981).

A lo largo de las zonas de fractura empezaron a desarrollarse zonas tectónicamente activas con un gran número de volcanes, fisuras y fumarolas que jugaron un papel fundamental en la formación de la atmósfera secundaria de la Tierra (Shaw, 1976; Walker, 1977; Pollack y Yung, 1980).

Los procesos de diferenciación de las rocas continuaron y eventualmente llevaron al establecimiento de pequeñas placas silíceas, durante la llamada etapa de tectónica de placas incipiente (Shaw, 1976; Walker, 1978; Ernst, 1980; Goodwin, 1981; Woolley, 1981). Se formaron entonces zonas silíceas elevadas, separadas de regiones básicas inferiores y más delgadas. Esto probablemente originó la diferenciación entre corteza continental y corteza oceánica (Woolley, 1981). Con el tiempo, se formaron placas más estables y se inició la formación de cratones. Esto llevó al inicio de procesos de subducción aunque el consumo de suelo oceánico era muy pequeño (Goodwin, 1981). Hacia finales del Prefanerozoico, tenemos ya establecido un régimen de tectónica de placas esencialmente igual al que se da actualmente.

La Atmósfera Primitiva

Se han propuesto cinco fuentes diferentes para explicar el origen de las atmósferas de los planetas y satélites del Sistema Solar:

la nebulosa solar, el viento solar, el choque de cometas y meteoritos, el degasamiento interno (cf. Pollack y Yung, 1980) y las colisiones del Sistema Solar con nubes densas de material interestelar (Butler, et al., 1978).

En el caso de la Tierra, es probable que parte de los gases de la nebulosa presolar o del viento solar, fuesen atraídos gravitacionalmente, constituyendo una tenue atmósfera durante las primeras etapas de formación de nuestro planeta. Sin embargo, la deficiencia de gases nobles no radiogénicos que presenta la Tierra en relación al resto del Sistema Solar (ver tabla II. 3) implica que esta atmósfera primaria se perdió rápidamente y que por lo tanto la atmósfera actual es de origen secundario (Rasool, 1972; Walker, 1977; Pollack y Yung, 1980).

Tabla II. 3 Abundancia de Gases Nobles No Radiogénicos en la Tierra y en el Sistema Solar*

	<u>átomos / 10,000 átomos de Si</u>		
	<u>Tierra</u> (a)	<u>Sistema Solar</u> (b)	<u>Factor de Deficiencia</u> log (b/a)
Ne	1.2×10^{-6}	23,000.00	10.3
³⁶ Ar	5.9×10^{-4}	2,280.00	6.6
Kr	6.0×10^{-8}	0.69	7.1
Xe	5.0×10^{-9}	0.07	7.1

*Tomada de Rasool, 1972

Recientemente algunos autores como Butler, et al. (1978), han propuesto que las colisiones de nubes densas de material interestelar con el Sistema Solar, podrían ser una fuente adicional de volátiles para la atmósfera terrestre. Sin embargo, sus cálculos indican que la cantidad atrapada en 4.5×10^9 años sería de 1.5×10^{19} g, que al compararse con la masa de la atmósfera terrestre (5×10^{21} g) les da una contribución relativa (M atrapada / M atmósfera) de 3×10^{-3} , lo que significa que ésta no pudo ser la fuente principal de la atmósfera terrestre.

Por otra parte, los estudios acerca de la abundancia de N_2 , CO_2

y ciertos gases nobles como ^{36}Ar en Venus, ha permitido a algunos autores como Pollack y Black (1979), evaluar la importancia de los choques de cuerpos menores ricos en volátiles como cometas y condritas carbonáceas en la formación de la atmósfera secundaria. Puesto que Venus y la Tierra tienen aproximadamente las mismas dimensiones, la probabilidad de que un cuerpo choque es la misma para ambos planetas (Lazcano-Araujo y Oró, 1981) y por lo tanto se esperaría que las abundancias de gases nobles no radiogénicos fuesen las mismas para ambos planetas. Sin embargo, los resultados de la exploración realizada por la sonda Pioneer Venus, indican que la abundancia de ciertos gases nobles no radiogénicos como el ^{36}Ar , es de veinte a doscientas veces mayor en Venus que en la Tierra, lo cual implica que aunque el aporte de volátiles por el choque de cometas y meteoritos pudo ser significativo, no constituye la fuente principal de la atmósfera secundaria (Pollack y Black, 1979; Pollack y Yung, 1980; Lazcano-Araujo y Oró, 1981).

Esto significa que la atmósfera secundaria se formó fundamentalmente por el degasamiento interno del planeta. Los planetesimales que dieron origen a nuestro planeta probablemente tenían atrapados en fase sólida un gran número de compuestos volátiles. Durante los procesos de acreción y diferenciación química de la Tierra, así como durante la intensa actividad geológica asociada con la formación de la corteza terrestre, estos volátiles fueron liberados pasando a constituir la atmósfera secundaria del planeta (cf. Walker, 1977).

A partir de los modelos térmicos de la Tierra, así como de la tasa de intercambio de volátiles entre el manto y la corteza, se ha podido concluir que el degasamiento ocurrió rápidamente y que probablemente la atmósfera alcanzó su masa actual en los primeros mil millones de años de la Tierra (Fanale, 1971; Walker, 1977; Pollack y Yung, 1980).

Existen muchas controversias en relación con el estado de oxidación de la atmósfera secundaria. Algunos autores como Oparin (1938), Urey (1952), Miller y Urey (1959) apoyan la idea de una atmósfera secundaria altamente reductora compuesta por CH_4 , NH_3 , H_2 y H_2O . Es-

te modelo presenta dos inconvenientes: por un lado se ha visto que las presiones parciales altas de hidrógeno, inhiben la síntesis de compuestos como purinas (Ponnamperuma, et al., 1965) y por otro, la presencia de carbonatos en las rocas metasedimentarias de la formación Isua, en Groenlandia (Moorbath, et al., 1973) indica que al menos hace 3.8×10^9 años, el CO_2 era la forma dominante del carbono, lo cual implicaría que este tipo de atmósfera altamente reductora desapareció rápidamente.

Otros autores como Abelson (1966) y recientemente Walker (1977), han argumentado que la atmósfera secundaria tenía un carácter neutro, rica en CO_2 , N_2 y H_2O . El problema con este tipo de modelo es que algunas evidencias experimentales, han demostrado que con una mezcla de gases como la propuesta, no es posible sintetizar aminoácidos (Abelson, 1956) o sus precursores como el ácido cianhídrico (Chameides y Walker, 1981). Por lo tanto el problema continúa sin resolverse.

Sin embargo, dado que el oxígeno de la atmósfera actual es de origen fotosintético, todos los autores coinciden en que no había oxígeno libre en la atmósfera primitiva de la Tierra (Oparin, 1938; Urey, 1952; Abelson, 1966; Walker, 1977). Esta idea se ve apoyada por una serie de evidencias que incluyen:

1. Entre los gases que liberan actualmente los volcanes no se encuentra el oxígeno (Walker, 1977).
2. La existencia de minerales como la uraninita (Ramdohr, 1955) y los sulfuros de fierro, plomo y zinc (Holland, 1962), que son inestables en presencia de oxígeno, en yacimientos de más de 2.0×10^9 años.
3. La existencia de un cociente $\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}^{+3} > 1$, en yacimientos de más de 2.0×10^9 años (Rankama, 1955).
4. En presencia de un exceso de hidrógeno, el oxígeno se encontraría en forma de agua (Urey, 1952).
5. En presencia de oxígeno libre, es imposible la síntesis abiótica de materia orgánica y la vida media de los compuestos orgánicos sería despreciable (Fox y Dose, 1977).
6. La existencia de organismos anaerobios obligados que sólo pudieron haber surgido y evolucionado en un ambiente anóxico (Haldane, 1929).

?. En ausencia de organismos fotosintéticos, el oxígeno libre sólo sería producido por la fotodisociación ultravioleta del agua, y como lo ha demostrado Urey (1959), este es un proceso autolimitante por lo que la concentración de oxígeno libre producida sería muy pequeña.

Los Mares Primitivos

Al igual que la atmósfera, los océanos son el producto del degasamiento interno del planeta (Vinogradov, 1960; Abelson, 1966; Walker, 1977). Al alcanzarse temperaturas superficiales de menos de 374 °C, el punto crítico del agua (Fox y Dose, 1977), el vapor de agua presente en la atmósfera empezó a condensarse pasando a formar los mares. No sabemos cuando se inició este proceso, pero el descubrimiento de rocas sedimentarias en la formación Isua en Groenlandia, indica la presencia de agua líquida sobre la superficie del planeta hace 3.8×10^9 años (Mocorbath, *et al.*, 1973). Por otra parte, el estudio de los isótopos del oxígeno en estos sedimentos, indica la existencia de temperaturas menores de 150 °C y probablemente menores de 80 °C (Ahmad y Perry, 1980).

La composición de los mares dependió fundamentalmente de la interacción de los volátiles liberados durante el degasamiento del planeta, con las rocas ígneas de la superficie. De acuerdo con el esquema de Burton y Wright (1981):

volátiles + rocas ígneas \longrightarrow océano + sedimentos + atmósfera

Los volátiles constituirían la fuente principal de los aniones que se encuentran en el agua marina (HCO_3^- , Cl^- , F^- , Br^-) mientras que la erosión de las rocas ígneas produciría los cationes principales (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2}) (Vinogradov, 1960).

Aunque no se cuenta con muestras de agua de los océanos primitivos, el estudio de los sedimentos antiguos así como los conocimientos que se tienen en relación a la interacción atmósfera-hidrosfera, permiten hacer inferencias en relación a la composición química del agua marina durante el Prefanerozoico. La presencia en evaporitas con una edad de 1.0×10^9 años de la misma secuencia de minerales que

observamos en las evaporitas contemporáneas, parece indicar que al menos durante los últimos 1.6×10^9 años, la concentración de los iones en el océano no ha variado por más de un factor de 3 por arriba o por abajo de la concentración actual (Holland, 1976). Sin embargo, hay autores como Burton y Wright (1981), que postulan que las variaciones fueron mayores y que la salinidad de los mares era mayor, alrededor del 45 %.

La ausencia de oxígeno libre en la atmósfera primitiva de la Tierra, tuvo dos efectos importantes en relación a la composición química del océano. Por una parte, determinó que la concentración del ión SO_4^{2-} fuese muy baja a diferencia de lo que ocurre en la actualidad, siendo el ión HS^- la forma principal del azufre en los océanos (Holland, 1974) y por otra que existiesen grandes cantidades de Fe^{+2} en los mares. Esto último puede inferirse a partir de la abundancia de formaciones de hierro bandeado en el Arqueano (Eicher y Mc Alester, 1980).

Asimismo, la ausencia de organismos como diatomeas y radiolarios, que en la actualidad retiran muy eficientemente el sílice del agua marina, implica que en los mares primitivos tendríamos una concentración considerable de este elemento (cf. Margulis, 1981); mientras que la existencia de una presión mayor de CO_2 , determinó que el Mg^{+2} fuese retirado del océano más eficientemente que en la actualidad, lo cual explica la abundancia de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) en el Proterozoico a diferencia del Fanerozoico en el que predomina la calcita (CaCO_3) (Holland, 1974; Eicher y Mc Alester, 1980).

Existe una controversia en relación con el pH de los océanos primitivos, mientras que algunos autores como Vinogradov (1960) y Burton y Wright (1981), consideran que los componentes ácidos de los gases volcánicos (CO_2 , H_2S , etc.), le darían al océano un carácter inicialmente ácido (pH=6.7), el cual sería modificado posteriormente por los cationes producidos por la erosión de las rocas; otros autores como Miller y Urey (1959), Abelson (1966) y Holland (1974) consideran que la interacción entre los volátiles ácidos y las rocas ocurriría desde el principio, produciendo un océano ligeramente alcalino (pH=8.0). Este último punto de vista parece ser el más acep-

tado actualmente.

Finalmente, en relación con el volumen de los océanos primitivos también hay dos puntos de vista: mientras que algunos autores (Fanale, 1971; Walker, 1977) piensan que el volumen de los océanos ha variado poco durante toda la historia de la Tierra, otros (Weyl, 1968) consideran que ha ido aumentando hasta alcanzar el volumen actual, siendo más aceptado el primer punto de vista.

Fuentes de Energía Libre

Para que los procesos de evolución química, pudieran llevarse a cabo a partir de los componentes de la atmósfera e hidrósfera primitivas, era necesaria la presencia de fuentes de energía. Para el caso de la Tierra primitiva se han propuesto las siguientes fuentes de energía: luz ultravioleta, descargas eléctricas, radiación ionizante, rayos cósmicos, ondas de choque y calor de origen geológico (cf. Oró, et al., 1977). Todas estas fuentes, se han utilizado con éxito diverso en diferentes experimentos de síntesis abiótica (ver por ejemplo Keosian, 1975; Fox y Dose, 1977) y es probable que todas contribuyeran de diferente manera a la formación de varias clases de compuestos orgánicos en la Tierra primitiva.

Sin embargo, existe un interés teórico y experimental por evaluar el papel que jugó cada una de ellas en los procesos de evolución química. Este dependió fundamentalmente de la cantidad de energía proporcionada por cada fuente (ver tabla II. 4) y su eficiencia en la síntesis de compuestos orgánicos (Miller, et al., 1976).

Como puede observarse a partir de los datos de la tabla II. 4, la fuente de energía más abundante en el medio ambiente prebiótico, era la luz ultravioleta. Sin embargo, ésta actuaba fundamentalmente en las partes superiores de la atmósfera y la mayoría de los compuestos sintetizados serían destruidos antes de llegar a la superficie terrestre, a menos de que existiesen mecanismos de transporte. Por otro lado, utilizando luz ultravioleta se obtienen rendimientos muy bajos de ácido cianhídrico, el cual es un precursor esencial de mu-

Tabla II. 4 Cantidad de Energía Proporcionada por las Diferentes Fuentes de Energía Libre

<u>Fuente</u>	<u>Energía proporcionada</u> <u>en la actualidad^a</u> (cal cm ⁻² año ⁻¹)	<u>Energía proporcionada</u> <u>hace 4×10^9 años^b</u> (cal cm ⁻² año ⁻¹)
luz ultravioleta		
< 3000 Å	3400.00	1200.00
< 2000 Å	41.00	30.00
descargas eléctricas	4.00	4.00
radioactividad	0.80	2.80 ^b
calor	0.13	-
ondas de choque	1.10	2.00 ^c
rayos cósmicos	0.0015	-
viento solar	0.20	-

^a datos tomados de Oró, et al., 1977

^b datos tomados de Fox y Dose, 1977

^c dato tomado de Oró, et al., 1980

chos compuestos de importancia prebiológica (Miller y Orgel, 1974).

En este sentido, las descargas eléctricas presentan ventajas sobre la luz ultravioleta, ya que permiten obtener buenos rendimientos de ácido cianhídrico y al actuar cerca de la superficie terrestre permiten que los compuestos escapen a la acción destructiva de las fuentes de energía.

En general, la importancia de las otras fuentes de energía ha sido poco apreciada (Oró, et al., 1977), a pesar de que por ejemplo, los rendimientos que se obtienen con ondas de choque son muy elevados (Bar-Nun, et al., 1970) y de que la radiación ionizante permite inducir la polimerización en ausencia de catalizadores (Draganić y Draganić, 1979). Por lo tanto, es necesario analizar más cuidadosamente el papel de estas fuentes de energía.

Algunos autores han argumentado que la radiación ionizante sería poco importante debido a que los elementos radioactivos estarían concentrados en la litósfera (Miller y Urey, 1959). Sin embargo, esto no es necesariamente una desventaja ya que permite que ocurran procesos de evolución química en las interfases sólido-gas y sólido-líquido; que probablemente fueron tan importantes como las reacciones en la atmósfera (Fox y Dose, 1977). Por otro lado, parte del potasio disuelto en los mares primitivos, correspondería al ^{40}K , por lo que también tendríamos reacciones en la fase acuosa. Finalmente, la radiación ionizante permite inducir reacciones en soluciones diluidas, vía radicales libres, independientemente de las propiedades de absorción óptica de los compuestos, lo que favorecería también las reacciones en la hidrósfera primitiva (Fox y Dose, 1977).

En la tabla II. 5 se muestran las fuentes principales de radiación ionizante.

Tabla II. 5 Fuentes de Radiación Ionizante

<u>elemento</u>	<u>vida media</u>	<u>abundancia hace 4.2×10^9 años^a</u>
^{40}K	1.21×10^9 años	8 veces mayor que el valor actual
^{232}Th	1.41×10^9 años	aproximadamente la misma cantidad
^{235}U	0.71×10^9 años	64 veces mayor que el valor actual
^{238}U	4.50×10^9 años	2 veces mayor que el valor actual
^{244}Pu	7.60×10^7 años	3.6×10^{16} veces mayor que el valor actual

^adatos tomados de Fox y Dose, 1977

Además de éstas, se han propuesto otras fuentes adicionales de radiación ionizante que incluyen: la existencia de elementos de vida media corta como el ^{26}Al de origen presolar, de reactores nucleares fósiles y de elementos superpesados.

El descubrimiento de un exceso de ^{26}Mg en el meteorito de Allende y en otras condritas (Clayton, et al., 1973; Gray y Compston, 1974),

ha permitido demostrar la existencia de isótopos de vida media corta como el ^{26}Al en el Sistema Solar primitivo. Este tipo de isótopos pudieron incorporarse a la Tierra primitiva y servir como una fuente de radiación ionizante.

• El descubrimiento en las minas de uranio de Oklo en Gabon, África, de un reactor nuclear fósil (Naudet, 1975; Maurette, 1976), ha llevado a Draganić y Draganić (1979), a pensar que está podría ser otra fuente de radiación ionizante. Un reactor nuclear fósil consiste en un yacimiento de uranio donde se puede alcanzar la masa crítica necesaria para que se produzcan reacciones de fisión en cadena y están ausentes una serie de elementos como el litio, el boro y algunas tierras raras que envenenan a los reactores (Cowan, 1976). Sin embargo, la formación de este tipo de depósitos requiere la presencia de oxígeno libre en la atmósfera, ya que sólo las formas oxidadas del uranio pueden solubilizarse y ser transportadas de esta manera a zonas donde se pudieran depositar. Debido a que varios autores como McLennan y Taylor (1980), piensan que la atmósfera no contenía la cantidad de oxígeno necesaria para producir la oxidación del uranio sino hasta hace 2.3×10^9 años, es poco probable la existencia de este tipo de fuentes emisoras de radiación ionizante hace 4.0×10^9 años, lo cual implica que no jugaron ningún papel en los procesos de evolución química.

Por otro lado, algunos autores han propuesto la existencia de elementos superpesados, con un número atómico entre 107 y 110 (Nozette y Boyton, 1981) y entre 113 y 115 (Anders, *et al.*, 1975), que también podrían haber jugado algún papel en la formación de los compuestos orgánicos en la Tierra primitiva.

Finalmente es necesario señalar que no se han llevado a cabo experimentos de síntesis prebiótica que de manera sistemática permitan hacer una comparación de la eficiencia relativa de las diferentes fuentes de energía libre en la Tierra primitiva.

La Utilización de Ácidos Carboxílicos en Experimentos de Síntesis Abiótica

Desde un punto de vista biológico, los ácidos carboxílicos forman parte integral de rutas metabólicas como el ciclo de Krebs, son intermediarios en la síntesis de aminoácidos, porfirinas, ácidos grasos y esteroides y les sirven de sustrato a muchos microorganismos (Lehninger, 1975). Por otra parte, la importancia prebiológica de los ácidos carboxílicos, radica en que son precursores de otras moléculas como los aminoácidos y las pirimidinas, además de que se han detectado en los meteoritos condriticos (cf. Lawless, 1980). A pesar de lo anterior, el estudio de las transformaciones químicas de los ácidos carboxílicos y sus sales bajo condiciones que simulan las de la Tierra primitiva, se ha limitado a los pocos ejemplos que se muestran en la tabla II. 6.

Se han realizado varios experimentos (ver trabajos 1 a 11 de la tabla II. 6), irradiando soluciones acuosas de ácidos carboxílicos, lo que ha permitido demostrar que la radiación ionizante, produce una interconversión de forma tal que a partir de la irradiación de un ácido carboxílico, podemos obtener otros ácidos diferentes. Entre los productos que se forman con mayor frecuencia en este tipo de estudios tenemos al ácido succínico, por lo que se pensó que sería importante estudiar la radiólisis de este ácido.

Por otra parte, varios autores (ver trabajos 12 a 22 de la tabla II. 6), han demostrado que es posible obtener diferentes aminoácidos a partir de soluciones acuosas de las sales de amonio de varios ácidos carboxílicos, utilizando diferentes fuentes de energía libre. Con base en ello, se pensó que sería útil completar este tipo de estudios, utilizando como fuente de energía libre la radiación ionizante.

La existencia del ácido succínico en la Tierra primitiva, está justificada por el hecho de que es un compuesto que se ha identificado en un número considerable de experimentos de síntesis abiótica (tabla II. 7), así como en los meteoritos condriticos (Lawless, et al.,

TAHIA II. 6 EXPERIMENTOS UTILIZANDO ACIDOS CARBOXILICOS O SUS SALES

PRECURSORES	PUNTE DE ENERGIA	PRODUCTOS PRINCIPALES	REFERENCIAS	PRECURSORES	PUNTE DE ENERGIA	PRODUCTOS PRINCIPALES	REFERENCIAS
1- ACIDO FORMICO AGUA	RAYOS α (40 MeV)	OXALICO	GARRISON, <u>et al.</u> , 1952	13- FUMARATO DE AMONIO Y MALATO DE AMONIO 50-100GS	CALOR (200°C)	ALANINA, ASPARTICO	FOX, <u>et al.</u> , 1955
2- ACIDO ACETICO AGUA	RAYOS α (35 MeV)	SUCCINICO, MALONICO, MALICO, CITRICO	GARRISON, <u>et al.</u> , 1953	14- MALATO ACIDO DE AMONIO	CALOR (100-200°C)	ASPARTICO, α -ALANINA, PD-LIMEROS QUE AL HIDROLIZARSE PRODUCEN AMINOACIDOS	FOX, <u>et al.</u> , 1956
3- ACIDO MALICO UREA	CALOR (100-200°C)	ASPARTICO, UREINOSUCCINICO	FOX, <u>et al.</u> , 1956	15- ACETATO DE AMONIO, AGUA	RAYOS β	GLICINA, ASPARTICO, GIANINOSUCCINICO	WASSELSTROM, <u>et al.</u> , 1957
4- DIFILPUMARATO	ELECTRONES	SUCCINICO, OXALOACETICO, MALICO	LOVELOCK, 1962	16- ACIDOS SUCCINICO, MALICO, PROPIONICO, ACETICO + CARBONATO DE SODIO, TIOCIANATO	ULTRAVIOLETA 2537 Å	ASPARTICO, ALANINA, GLICINA	DESCHNEIDER, 1958
5- ACIDO SUCCINICO, AGUA	RAYOS γ	SUCCINICO, MALONICO, TRICARBALLITICO, MALICO, OXALOACETICO	TANAKA Y WANG, 1967	17- ACETATO DE AMONIO	RAYOS X	GLICINA, ASPARTICO, β -ALANINA	DOSE Y ETTBE, 1958 EN FOX Y DOSE, 1977
6- ACIDO ACETICO AGUA	ELECTROLISIS	SUCCINICO, MALICO, TRICARBALLITICO, OXALICO	GORE Y HICKLING, 1971, citado en HARADA, 1974	18- ACIDOS SUCCINICO, GLUTARICO, CITRICO + HIDRACINA	ULTRAVIOLETA	α , γ -AMINONUTRICO, α , β -ALANINA, ASPARTICO, GLUTAMICO, GLICINA	PIPPARI Y CULTREMA, 1960
7- ACIDO ACETICO AGUA	RAYOS γ	SUCCINICO, MALONICO, CITRICO Y OTROS ACIDOS CARBOXILICOS	NEGRON-MENDOZA Y PONNAMPERENA, 1976	19- AMINOACIDOS + ACIDOS CARBOXILICOS	ULTRAVIOLETA	AMINOACIDOS	PIPPARI Y CULTREMA, 1960
8- ACIDO ACETICO AGUA	ULTRAVIOLETA 1812-2000 Å	SUCCINICO, MALONICO, TRICARBALLITICO, CITRICO	NEGRON-MENDOZA Y PONNAMPERENA, 1978a	20- PROPIONICO, BUTIRICO, SOLUCION ACUOSA CON AMONIO	RAYOS X	GLICINA, β -ALANINA, α , β , γ AMINOPUTRICO	DOSE Y RESI, 1960
9- ACIDOS FUMARICO, MALONICO, MALICO, ACONITICO, CITRICO, ISOCITRICO, TRICARBALLITICO, AGUA	RAYOS γ	ACIDOS CARBOXILICOS	NEGRON-MENDOZA Y PONNAMPERENA, 1978b, NEGRON-MENDOZA, 1980	21- ACIDOS SUCCINICO, ACETICO, PROPIONICO, GLUTAMICO, SOLUCION ACUOSA CON AMONIO	ELECTROLISIS 50-70 mA	GLICINA, ALANINA, ASPARTICO, GLUTAMICO, OTROS AMINOACIDOS	HARADA E IWASAKI, 1976 HARADA, 1978
10- ACIDO MALICO AGUA	RAYOS γ	SUCCINICO, MALONICO, TRICARBALLITICO, CITRICO Y OTROS	NEGRON-MENDOZA, <u>et al.</u> , 1980, CASTILLO, 1981	22- MALICO, ION AMONIO	RAYOS γ	ACIDO ASPARTICO	EMA Y MASUDA, 1980
11- ACIDO ACONITICO, AGUA	RAYOS γ	SUCCINICO, ITACONICO, CARBOXISUCCINICO, CITRICO, ISOCITRICO Y OTROS ACIDOS CARBOXILICOS	NEGRON-MENDOZA Y AZAMAN-DARRIOS, 1980				
12- FORMATO DE AMONIO, HIDROXIDO DE AMONIO, CIANURO DE SODIO, SULFATO FERROSO	ULTRAVIOLETA 2537 Å	AMINONITRILOS, AMINOCETONITRILOS QUE AL HIDROLIZARSE DAN GLICINA	ARELSON, 1953 (EN FOX Y DOSE, 1977)				

1974). No existen cálculos acerca de cuál podría ser la concentración de ácido succínico en los mares primitivos. Sin embargo, podemos decir que esta dependería fundamentalmente de la tasa de formación y de destrucción de este compuesto en las condiciones de la Tierra primitiva. Por otro lado, Miller y Orgel (1974) han calculado que habría una concentración entre 3×10^{-3} y 3×10^{-2} M de compuestos con tres átomos de carbono en la hidrósfera primitiva, por lo que es razonable suponer que la concentración del ácido succínico, un compuesto con cuatro átomos de carbono, en los mares primitivos sería baja. Sin embargo, el medio ambiente prebiótico distaba mucho de ser homogéneo y por lo tanto debieron existir microambientes como pequeñas charcas o lagunas someras, en donde pudiesen alcanzarse concentraciones mayores. Con base en lo anterior y por las dificultades técnicas del análisis, se decidió emplear en este trabajo una concentración de 0.05 M de ácido succínico.

En los mares primitivos el ácido succínico se encontraría disociado, formando sales con diferentes iones, entre ellos el ión amonio. De acuerdo con el modelo de una atmósfera altamente reductora para la Tierra primitiva (Oparin, 1938; Urey, 1952; Miller, 1953), el amoniaco atmosférico al disolverse en los mares sería la fuente principal del ión amonio, y según Bada y Miller (1968) su concentración sería de 0.01 M. Sin embargo, algunos autores como Ferris y Nicodem (1972), han calculado que la fotodisociación por la luz ultravioleta del amoniaco, habría destruido en menos de un millón de años todo el amoniaco atmosférico. Debido a este resultado y al hecho de que hay autores (Abelson, 1966; Walker, 1977), que piensan que nunca existió una atmósfera secundaria altamente reductora, es necesario investigar cuáles serían las fuentes del ión amonio en ausencia de amoniaco atmosférico. Buscando resolver este problema, Henderson-Sellers y Schwartz (1980) han calculado que la reducción fotolítica del nitrógeno en presencia de óxido de titanio (TiO_2), sería la fuente principal del ión amonio. Independientemente de la fuente del ión amonio, a lo largo de este trabajo, hemos utilizado una concentración de 9.9×10^{-7} M del ión amonio, varios órdenes de magnitud menor que la propuesta por Bada

Tabla II. 7 Fuentes de Acido Succínico en la Tierra Primitiva

<u>Precursores</u>	<u>Fuentes de Energía</u>	<u>Referencia</u>
CO_2 , H_2O , Fe^{+2}	partículas α	Garrison, <u>et al.</u> , 1951
CH_3COOH , H_2O	partículas α	Garrison, <u>et al.</u> , 1953
CH_4 , NH_3 , H_2 , H_2O	descargas eléctricas	Miller, 1953; 1955; 1959; 1974
CH_4 , N_2 , H_2 , H_2O	descargas eléctricas	Miller, 1957a; 1957b; 1959
dietilfumarato	electrones	Lovelock, 1962
N_2 , NH_3 , CH_4 , CO_2 , H_2O	rayos X	Dose y Risi, 1968
CH_3COCH , H_2O	electrólisis	Gore y Hickling, 1971, citado en Harada, 1974
CH_4 , NH_3 , H_2C , arena de cuarzo	calor 1060°C	Lawless y Boyton, 1973
CH_4 , N_2 , NH_4Cl , H_2O	descargas eléctricas	Zeitman, <u>et al.</u> , 1974
CH_3COOH , H_2O	rayos γ	Negrón-Mendoza y Ponnamperuma, 1976
CH_3COOH , H_2O	luz U.V. 1812 Å - 2000 Å	Negrón-Mendoza y Ponnamperuma, 1978a
fumárico, malónico, málico, aconítico, cítrico, isocítrico, tricarballílico, H_2	rayos γ	Negrón-Mendoza y Ponnamperuma, 1978b
CH_2CN , H_2O	rayos γ	Draganić, <u>et al.</u> , 1980
ácido aconítico	rayos γ	Negrón-Mendoza y Aza- mar-Barrios, 1980
málico, H_2O	rayos γ	Negrón-Mendoza, <u>et al.</u> , 1980; Castillo, 1981
aconitato de amonio	rayos γ	Olea, 1981
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, H_2O y HCN , H_2O	rayos γ	Navarro, 1982

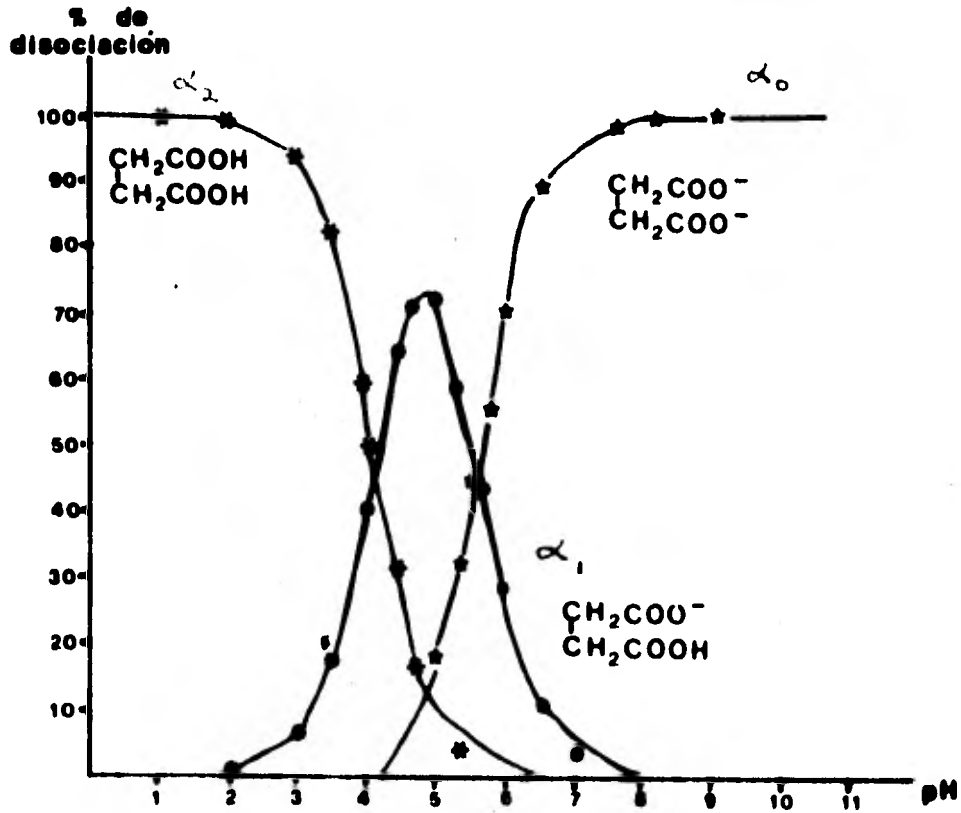
y Miller (1963).

Como vimos anteriormente en el estudio de la Tierra primitiva, no se le ha dado mucha importancia a la radiación ionizante como una fuente de energía libre en los procesos de evolución química (Oró, et al., 1977). Sin embargo, en este trabajo se decidió utilizarla como fuente de energía, ya que presenta ciertas ventajas como son el inducir reacciones en soluciones diluidas y el hecho de que es posible calcular con exactitud la cantidad de energía absorbida por el sistema, lo que permite realizar estudios cuantitativos de los productos obtenidos. Por otra parte, se pensó que los resultados de este experimento podrían contribuir a despertar el interés por analizar más cuidadosamente el papel de la radiación ionizante, como una fuente de energía libre en la Tierra primitiva.

Para simular el pH de los mares primitivos (Abelson, 1966), se decidió irradiar una solución de succinato de amonio a pH de 8.0. Se irradió también una solución de ácido succínico a pH natural (pH=2.3), con el objeto de tener un patrón de referencia para estudiar el comportamiento del ácido en ausencia del ión amonio. Por otro lado se obtuvo la curva de disociación del ácido succínico (figura II. 2), a partir de la cual se seleccionó un pH intermedio (pH=5.2), para observar los cambios entre un sistema en el que el ácido está sin disociar (pH 2.3) y uno en el que el ácido está completamente disociado (pH=8.0).

Finalmente es necesario señalar que aunque los valores de pH=2.3 y de pH=5.2, no representan el pH que se piensa que tenían los océanos primitivos (Abelson, 1966), es razonable suponer la existencia de microambientes donde pudiesen existir pH ácidos como ocurre actualmente en las charcas y manantiales ácidos que se forman después de las erupciones volcánicas (Sigvaldason y Elisson, 1968).

Figura II. 2 Curva de Disociación del Acido Succínico



CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparación de las Muestras

Para evitar contaminantes que pudiesen afectar de forma significativa los resultados del experimento, fue necesario purificar las sustancias utilizadas así como esterilizar el material de cristalería. Tanto el ácido succínico como los ácidos carboxílicos utilizados para la elaboración de estándares se purificaron mediante recristalización a partir de diferentes disolventes (Perrin, *et al.*, 1966). El grado de pureza se determinó midiendo el punto de fusión en un aparato Fisher-Johns. En el caso del succinato de amonio, se utilizó el reactivo de mayor pureza que existe en el mercado (ICN Pharmaceuticals).

El material de vidrio se trató utilizando los procedimientos recomendados para química de radiaciones (O' Donnel y Sangster, 1970), que consisten en lavar el material con una mezcla caliente de ácido nítrico-ácido sulfúrico y hornearlo a 300°C durante treinta minutos.

El agua utilizada para preparar las soluciones que se iban a irradiar, se obtuvo de un aparato Corning AG-1b y después se tridestiló, primero de una solución alcalina de permanganato de potasio, luego de una solución ácida de dicromato de potasio y finalmente sin agregar reactivos.

Se prepararon soluciones acuosas 0.05 M de ácido succínico pH=2.3 y succinato de amonio pH=5.2 y pH=8.0. En el caso del succinato de amonio, se ajustó el pH a ocho utilizando hidróxido de amonio que se obtuvo al hacer burbujear amoníaco gaseoso, recientemente liberado, en agua tridestilada, mientras que en el caso de las otras dos soluciones, no fue necesario ajustar el pH ya que éste corresponde al pH natural del ácido succínico y del succinato de amonio en solución acuosa. Las soluciones se colocaron en jeringas de vidrio de 20 ml

y se eliminó el oxígeno haciendo pasar argón a través de ellas durante treinta minutos en el caso del ácido succínico y quince en el del succinato de amonio. Se empleó un menor tiempo para el succinato de amonio con el fin de evitar que se liberase amoníaco de la solución. Para evitar contaminantes de cualquier tipo, las soluciones se prepararon inmediatamente antes de la irradiación.

Las irradiaciones se realizaron en la fuente de ^{60}Co (Gamma-beam 650) del Centro de Estudios Nucleares, U.N.A.M. Esta fuente tiene una actividad de 15, 675 Ci y una intensidad de dosis de 22.8 KGy/h (1 Gy = 100 rads) a una abertura de 11.0 cm. Las muestras se colocaron en la posición central y se irradiaron a diferentes dosis en un intervalo comprendido entre 11.4 y 136.8 KGy, el cual fue determinado mediante irradiaciones preliminares. Para observar la descomposición de los peróxidos a dosis menores, fue necesario utilizar otra fuente (Gammacell-200) con una actividad menor, de sólo 593.9 Ci y una intensidad de dosis de 1.15 KGy/h. El procedimiento para preparar estas muestras fue diferente: se utilizaron ampollitas de vidrio de 15 ml y se eliminó el oxígeno por evacuación mediante una línea de vacío. El intervalo de dosis en este caso fue de 0.29 a 1.15 KGy.

Para determinar la intensidad de dosis recibida por las muestras se utilizó como dosímetro una solución de sulfato ferroso-sulfato cúprico, con un valor de $G_{\text{Fe}^{+3}} = 0.66$, $\epsilon = 2204$ (Fricke y Hart, 1966). Inmediatamente después de la irradiación se procedió al análisis de los productos de radiólisis.

Análisis

En la figura III. 1 se muestra el esquema de análisis seguido para los diferentes productos en el caso del ácido succínico y del succinato de amonio. Este esquema se basa fundamentalmente en la volatilidad de los compuestos así como en su grupo funcional.

1. Peróxidos

Se analizaron mediante la técnica propuesta por Eisenberg (1943).

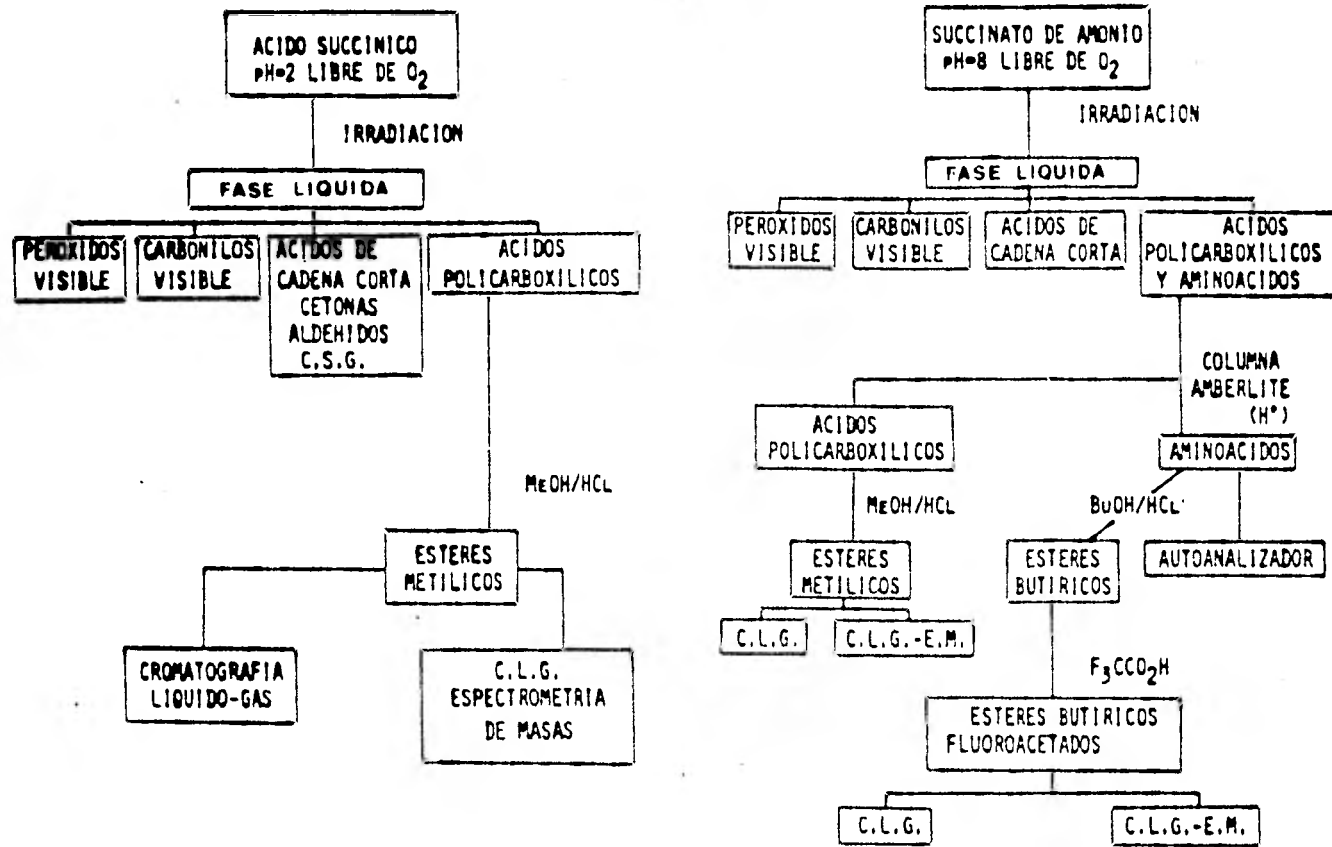


Figura III. 1 Esquema de Análisis para el Acido Succínico y el Succinato de Amonio

2. Aldehidos, Cetonas y Acidos de Cadena Corta

Este tipo de compuestos se analizó por cromatografía de sólido-gas. Se utilizó una columna de acero inoxidable de 1.82 m (6 pies) de largo y 0.31 cm (1/8 de pulgada) de diámetro, con una fase sólida Chromosorb 102, de 80/100 mallas. Para este análisis, se empleó un cromatógrafo de gases Varian Aerograph 2400 con detector de ionización de flama, usando nitrógeno como gas acarreador. Los flujos de los gases fueron: nitrógeno 14 ml/min, aire 300 ml/min e hidrógeno 30 ml/min. El programa de temperatura fue el siguiente: isoterma a 90 °C durante doce minutos y de 90 a 200 °C a una razón de 6 °C/min. La inyección de la muestra en este caso fue directa e inmediatamente después de la irradiación.

En el caso de los aldehidos y cetonas también se empleó la técnica propuesta por Johnson y Scholes (1954) modificada por Olea (1981).

3. Acidos Carboxílicos

Se realizaron irradiaciones preliminares con el objeto de identificar los ácidos carboxílicos que se forman por la radiólisis del ácido succínico y del succinato de amonio. La identificación se llevó a cabo utilizando dos procedimientos: cromatografía de gas-líquido y cromatografía de gases-espectrometría de masas.

En el caso del succinato de amonio fue necesario pasar la solución irradiada por una columna de intercambio catiónico, fuertemente ácida (Amberlite 120) para separar a los ácidos carboxílicos de los posibles aminoácidos formados. La columna se eluyó primero con agua destilada para obtener la fracción de ácidos carboxílicos y posteriormente con una solución 2N de hidróxido de amonio para recobrar los aminoácidos. Para determinar la eficiencia de la columna, se mezcló una alícuota de la solución irradiada con aminoácidos marcados con ^{14}C . Se pasó por la columna y se obtuvieron las fracciones correspondientes a los ácidos carboxílicos y a los aminoácidos; éstas se liofilizaron y se leyeron en un contador de centelleo líquido. Se calculó una eficiencia de separación del 90 %.

♦ Se agradece al M. en C. Victor Loyola las facilidades y ayuda que nos prestó para realizar esta prueba en la Facultad de Química, U.N.A.M.

Dado que los ácidos carboxílicos no son volátiles, no pueden analizarse directamente por cromatografía de gases, por lo que fue necesario preparar ésteres metílicos de acuerdo con la técnica de Negrón-Mendoza y Ponnamparuma (1976).

Para este análisis se utilizó un cromatógrafo de gases Varian Aerograph 1400 con un detector de conductividad térmica. Como fase estacionaria se usó High Efficiency 8EP al 8 % sobre un soporte de Chromosorb W de 100/120 mallas, lavado con ácido y silanizado, en una columna de acero inoxidable de 2.42 m (8 pies) de largo y 0.31 cm (1/8 de pulgada) de diámetro. Se trabajó con el detector a una temperatura de 200 °C y con una corriente de 200 mA. Como gas acarreador se usó hidrógeno con un flujo de 30 ml/min. El programa de temperatura fue el siguiente: de 60 a 200 °C a una razón de 4 °C/min. Los compuestos se identificaron mediante la comparación de sus tiempos de retención y por coinyecciones con estándares conocidos.

Para el análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas, se mandaron muestras de los ésteres metílicos de los productos de radiólisis a la Universidad de Maryland, donde se analizaron por la técnica de impacto electrónico.* La interpretación de los espectros de masa permitió verificar la identificación de los productos realizada por cromatografía de gases.

Una vez identificados los compuestos, se elaboraron curvas de calibración para llevar a cabo un análisis cuantitativo. Para ello, se utilizó la técnica del estándar interno (Pietrzyk y Frank, 1979). Esta técnica permite determinar fácilmente la concentración de un producto a partir de la relación de áreas entre el estándar interno y el compuesto en cuestión. En este caso se agregó ácido adípico como estándar interno.

Como algunos de los productos detectados no se producen comercialmente, fue necesario sintetizarlos. Para obtener el ácido car-

*Se agradece al Dr. C. Ponnamparuma las facilidades que nos brindó para llevar a cabo este análisis.

boxisuccínico se sintetizó primero el ácido bromoacético a partir de ácido acético glacial y bromo y después se formó el éster metílico correspondiente (Natelson y Gottfried, 1934). Posteriormente, éste se hizo reaccionar con el dimetilester del ácido malónico, en presencia de sodio metálico y metanol (Kay y Perkin, 1906), para obtener directamente el éster metílico del ácido carboxisuccínico. Por otro lado, el ácido butantetracarboxílico se obtuvo a partir de la irradiación de una solución 0.01 M de ácido succínico a una dosis de 63 KGy.

Para realizar el análisis cuantitativo de los productos de radiólisis, se tomaron alícuotas de 5 ml de las soluciones irradiadas y se los agregó el estándar interno antes de ser esterificadas. El área bajo la curva de los diferentes compuestos detectados en los cromatogramas se determinó utilizando la técnica de Kaiser (1965), con objeto de calcular la concentración.

4. Aminoácidos

Para detectar la posible formación de aminoácidos en el caso del succinato de amonio, se irradiaron varias muestras de 200 ml de una solución 0.05 M de succinato de amonio pH=8.0, libre de oxígeno, en jeringas de vidrio de 50 ml a una dosis de 100 KGy. Después de la irradiación, los 200 ml se concentraron hasta tener un volumen de 5 ml y se pasaron por una columna de intercambio catiónico (Amberlite 120). Se colectó la fracción de hidróxido de amonio correspondiente a los aminoácidos y se evaporó a sequedad.

Con algunos de los cristales obtenidos y con el residuo de una solución de succinato de amonio sin irradiar, procesada de la misma manera, se realizó la prueba de la ninhidrina (Shriner, et al., 1966), para determinar si en efecto había aminoácidos.

Se prepararon luego dos muestras siguiendo el procedimiento antes descrito, las cuales se analizaron por cromatografía de gases. Una de ellas, se esterificó y fluoroacetiló de acuerdo al procedimiento de Shimoyama, et al. (1979) y la otra se hidrolizó con ácido clorhídrico 6 N a 100°C durante 20 horas, antes de esterificarse y fluoro-

acetilarse como en el caso anterior. Estas muestras se analizaron en un cromatógrafo Varian Aerograph 2400 con detector de ionización de flama, usando nitrógeno como gas acarreador. Los flujos de los gases fueron: nitrógeno 30 ml/min, aire 300 ml/min e hidrógeno 30 ml/min. Se utilizó una columna de acero inoxidable de 0.61 m (2 pies) de largo y 0.31 cm (1/8 de pulgada) de diámetro, con una fase líquida Reoplex 400 al 10 % sobre un soporte Chromosorb W de 80/100 mallas, lavado con ácido y silanizado. El programa de temperatura fue de 60 a 200°C a una razón de 4°C/min.

Los aminoácidos se identificaron tentativamente por la comparación de sus tiempos de retención con estándares conocidos.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

Debido a que los productos más importantes desde el punto de vista de los procesos de evolución química, son los compuestos no volátiles, sólo se analizaron éstos, quedando sin identificar los productos gaseosos, por lo que el balance de masa no se realizó. Los productos de radiólisis más importantes fueron los ácidos policarboxílicos, pero también se detectaron otros compuestos como aminoácidos, aldehídos y cetonas.

Identificación de los Productos de Radiólisis

1. Acidos Carboxílicos

En la tabla IV. 1 se muestran los ácidos detectados en las irradiaciones del ácido succínico y succinato de amonio, así como la técnica empleada en su identificación. En la mayoría de los casos la identificación se llevó a cabo por la comparación de sus tiempos de retención y por coinyecciones con estándares conocidos, confirmando-se después mediante la interpretación de los espectros de masa correspondientes. En la figura IV. 1 se muestran algunos de los espectros de masa obtenidos así como la estructura asignada a los fragmentos más importantes. Existe un producto que no fue posible identificar, ya que no se contaba con su espectro de masa y su tiempo de retención no concuerda con los de compuestos disponibles comercialmente. Por otro lado, hubo tres espectros de masa que no fue posible interpretar ya que la muestra se contaminó durante el análisis.

Durante el proceso de esterificación de los productos de radiólisis del succinato de amonio, se detectó un compuesto de color amarillo que no se observaba en las irradiaciones a pH ácido. Se extrajo y se le tomó un espectro de absorción en infrarrojo para tra-

Tabla IV. 1 Acidos Carboxilicos Producto de la Radiólisis del Acido Succínico y del Succinato de Amonio

<u>producto</u>	<u>ácido succínico</u>			<u>succinato de amonio</u>		
oxálico			■			■
maléico				○ ●		■
glutárico				○ ●		■
adípico			■			
compuesto A					□	
málico	○ ●	■		○ ●		■
carboxisuccínico				○ ●		■
metiltricarballílico	○ ●	■		○ ●		■
tricarballílico	○ ●	■		○ ●		■
aconítico						■
cítrico						■
1,2,4-butantricarboxílico	○		■	○		■
1,2,3,4-isobutantricarboxílico			■			■
1,2,3,4-butantricarboxílico	○ ●	■		○ ●		■

Identificación por:

- tiempo de retención en cromatografía de gases
- coinyecciones en cromatografía de gases
- cromatografía de gases-espectrometría de masas
- sin identificar

Figura IV. 1 Espectros de Masa de Algunos de los Productos de Radiólisis

El espectro A corresponde al dimetilmalato y el espectro B corresponde al trimetiltricarballylato.

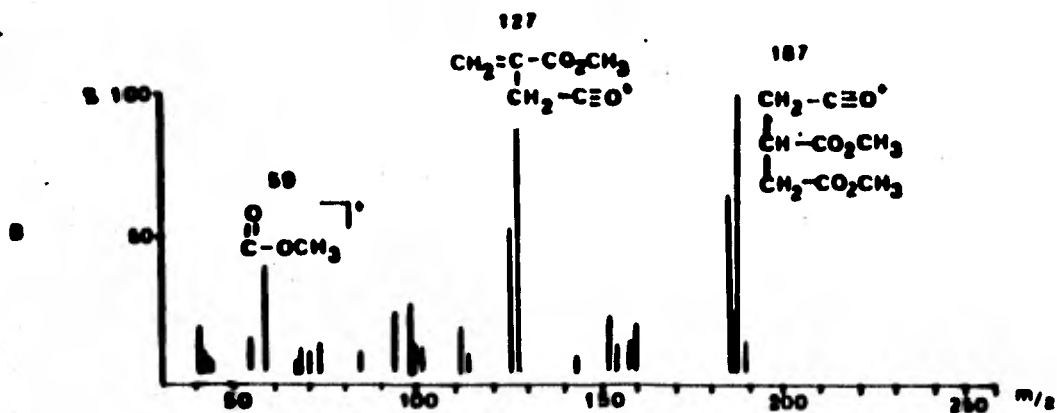
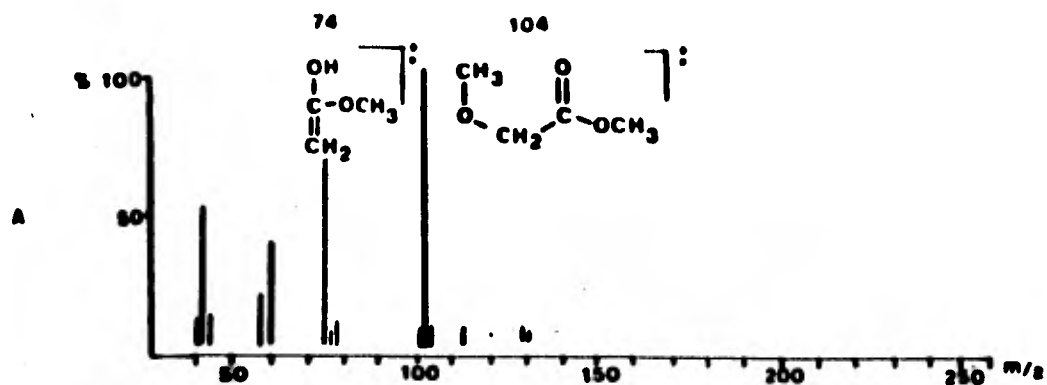
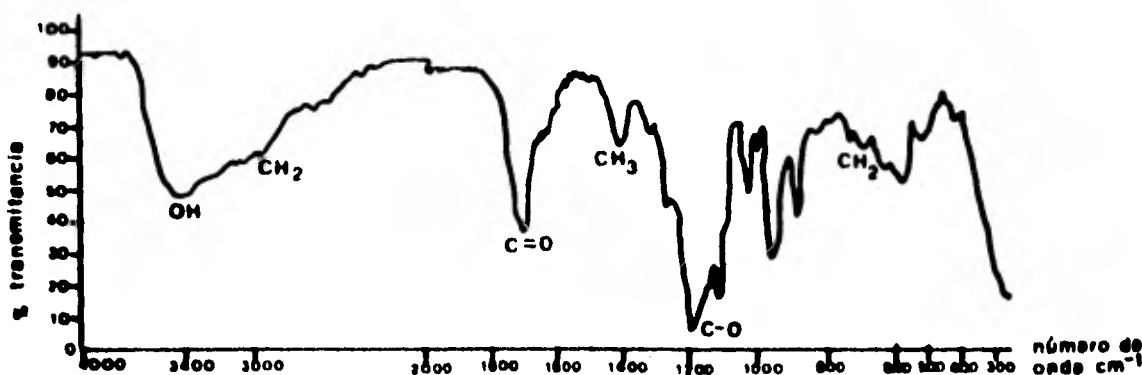


Figura IV. 2 Espectro Infrarrojo del Polímero Producido durante la Radiólisis del Succinato de Amonio.



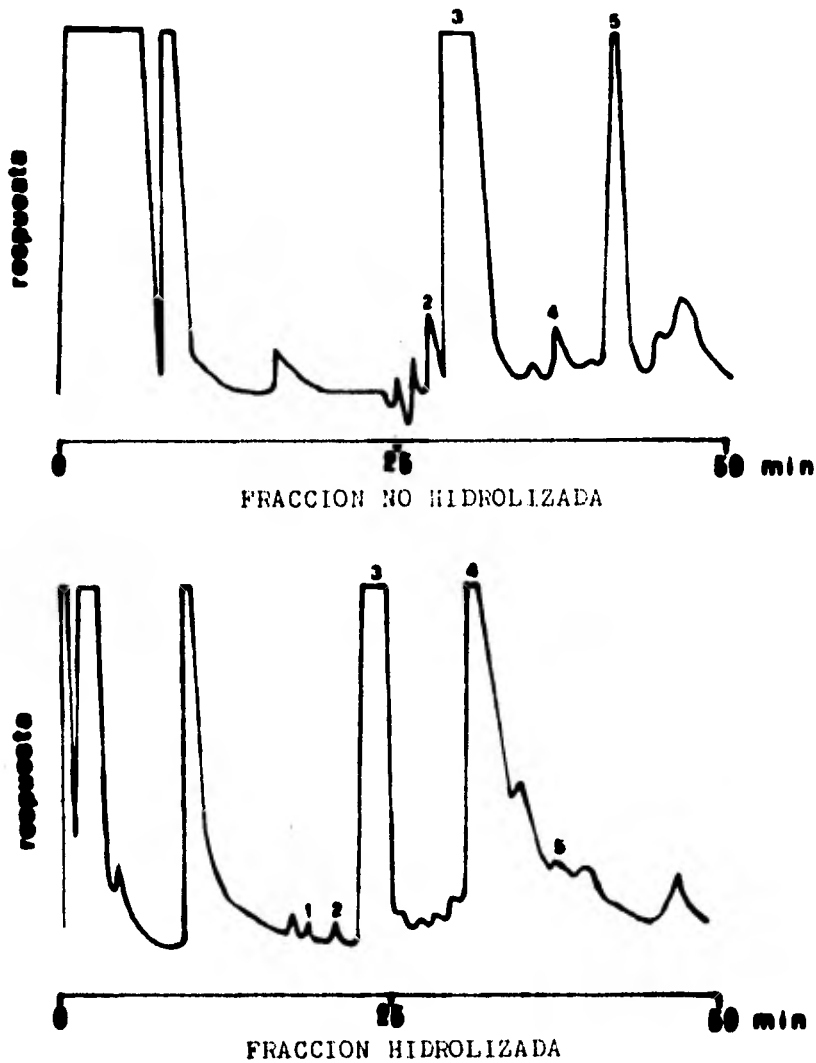
tar de determinar su estructura. En la figura IV. 2 se observa el espectro infrarrojo de este compuesto. Con base en la interpretación de las bandas de absorción de este espectro, se concluyó que se trata de un polímero del ácido succínico.

2. Aminoácidos

Uno de los resultados más interesantes obtenidos en la radiólisis del succinato de amonio fue la formación de aminoácidos, lo que junto con muchos otros experimentos de síntesis abiótica y la detección de estos compuestos en condritas carbonáceas sugiere su abundancia en la Tierra primitiva. Esta identificación es necesario confirmarla utilizando otra técnica como espectrometría de masas o un autoanalizador de aminoácidos.

En la figura IV. 3 se muestran dos cromatogramas de los ésteres butíricos-trifluoroacetados de los aminoácidos detectados: uno corresponde a la fracción sin hidrolizar y el otro a la fracción hidrolizada. Como puede observarse en el caso de la fracción hidrolizada.

Figura IV. 3 Aminoácidos Detectados en la Radiólisis del Succinato de Amonio, pH 8.0



Los cromatogramas corresponden a los ésteres butíricos-trifluoroacetados de los aminoácidos identificados; (1) D,L alanina (2) glicina (3) β -alanina (4) D,L ácido aspártico (5) D,L ácido glutámico.

zada se liberó ácido aspártico, uno de los aminoácidos más abundantes en proteínas, experimentos de síntesis abiótica y meteoritos, lo cual implica la existencia de material de tipo polimérico.

3. Aldehidos, Cetonas y Acidos de Cadena Corta

Los aldehidos y cetonas sólo pudieron detectarse en irradiaciones a bajas temperaturas. Se detectó la presencia de formaldehido, acetaldehido y acetona. De los ácidos de cadena corta únicamente estaba presente el ácido acético.

4. Peróxidos

Ya que las irradiaciones se llevaron a cabo en medio acuoso y es bien conocido que al irradiar agua se forma peróxido de hidrógeno (Draganić y Draganić, 1971), se hizo la determinación de este compuesto, para observar si había una alteración en su rendimiento radioquímico en el sistema que estudiamos. Se encontró un comportamiento normal con respecto al agua tridestilada (figura IV. 4), lo que sig-

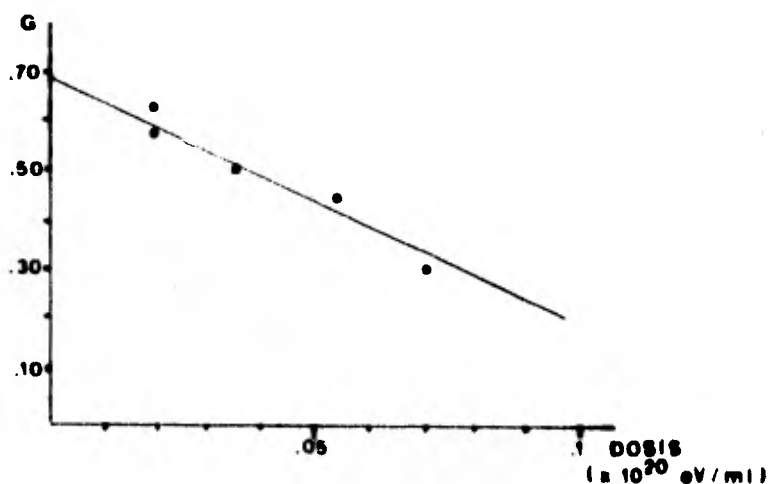


Figura IV. 4 Rendimiento Radioquímico (G) del Peróxido de Hidrógeno a Diferentes Dosis

nifica que el ácido succínico no interviene en la formación de peróxidos.

Efecto de la Dosis y del pH

Una vez caracterizados los productos, se estudió el efecto de la dosis. Este se puede observar claramente en la figura IV. 5. En el caso del ácido succínico, se observa un incremento relativo de la mayoría de los productos de radiólisis en el intervalo estudiado, mientras que en el caso del succinato de amonio, algunos de los productos como los ácidos maléico, glutárico, málico y el compuesto no identificado se destruyen al aumentar la dosis. Por otra parte, a dosis mayores de 45.6 KGy aparece en el medio básico un nuevo compuesto: el ácido carboxisuccínico.

El efecto del pH también fue estudiado. En la figura IV. 6 se muestran los compuestos obtenidos al irradiar soluciones con pH de 2.3, 5.2 y 8.0 a una dosis de 22.8 KGy. Como puede observarse, a partir de un pH de 5.2 el número de compuestos que se forma es mucho mayor.

Análisis Cuantitativo

El análisis cuantitativo de los productos de radiólisis se llevó a cabo mediante el uso de curvas de calibración como las que se observan en la figura IV. 7. Una vez determinada la concentración de los compuestos, se calculó el número de moléculas formadas a diferentes dosis. Los resultados se muestran en la figura IV. 8. Se observó que en medio ácido, el número de moléculas producidas se incrementa al aumentar la dosis, pero a dosis mayores de 96.15 KGy (6×10^{20} eV/ml), ocurre una descomposición de los productos por lo que la cantidad de moléculas disminuye. En medio alcalino, esta tendencia no es tan evidente en el intervalo de dosis estudiado.

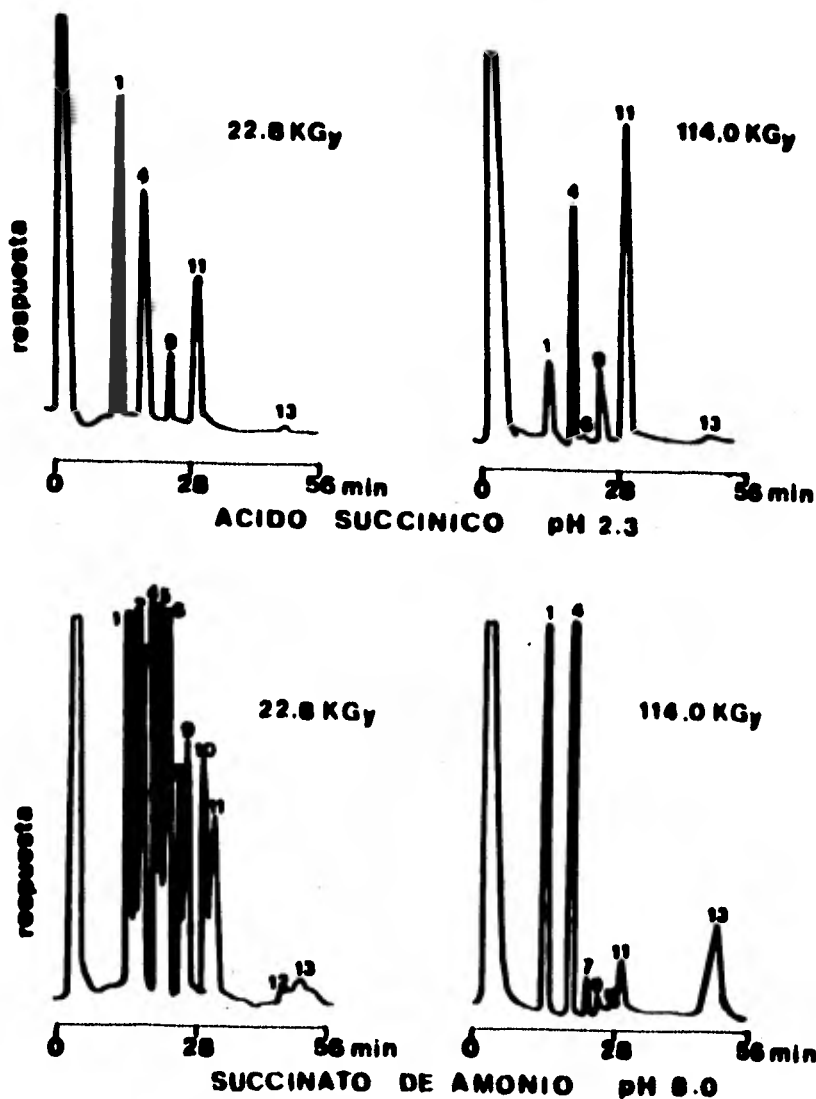
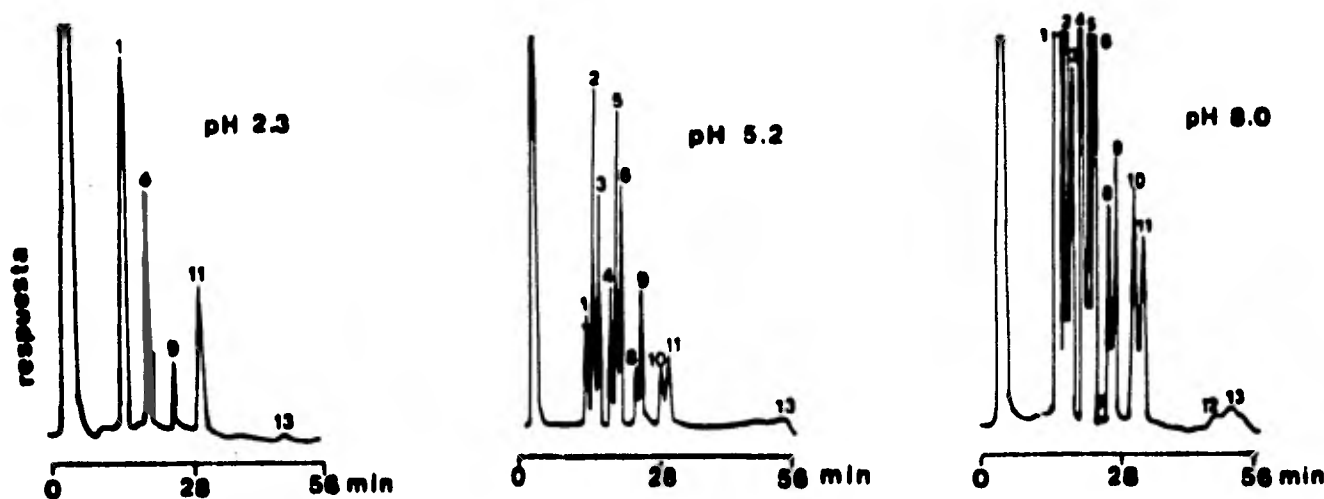


Figura IV. 5 Efecto de la Dosis en las Irradiaciones del Acido Succinico pH=2.3 y del Succinato de Amonio pH=8.0.

Los cromatogramas corresponden a los ésteres metílicos de los productos de radiólisis identificados en ambos casos: (1) ácido succínico (2) ácido maléico (3) ácido glutárico (4) ácido adípico (estándar interno) (5) ácido no identificado (6) ácido málico (7) ácido carboxisuccínico (8) ácido metiltricarballílico (9) ácido tricarbálico (10) ácido cítrico (11) ácido 1,2,4-butantricarboxílico (12) ácido 1,2,3,4-isobutantricarboxílico (13) ácido 1,2,3,4-butantricarboxílico.



DOSIS DE IRRADIACION 22.8 KGy

Figura IV. 6 Efecto del pH en las Irradiaciones del Acido Succínico pH= 2.3 y del Succinato de Amonio pH= 5.2, pH= 8.0.

Los cromatogramas corresponden a los ésteres metílicos de los productos identificados: (1) ácido succínico (2) ácido maléico (3) ácido glutárico (4) ácido adípico (estándar interno) (5) ácido no identificado (6) ácido málico (7) ácido carboxisuccínico (8) metil tricarbalfílico (9) ácido tricarbalfílico (10) ácido cítrico (11) ácido 1,2,4-butantricarboxílico (12) ácido 1,2,3,4-isobutantricarboxílico (13) ácido 1,2,3,4-butantricarboxílico.

Figura IV. 7 Curvas de Calibración

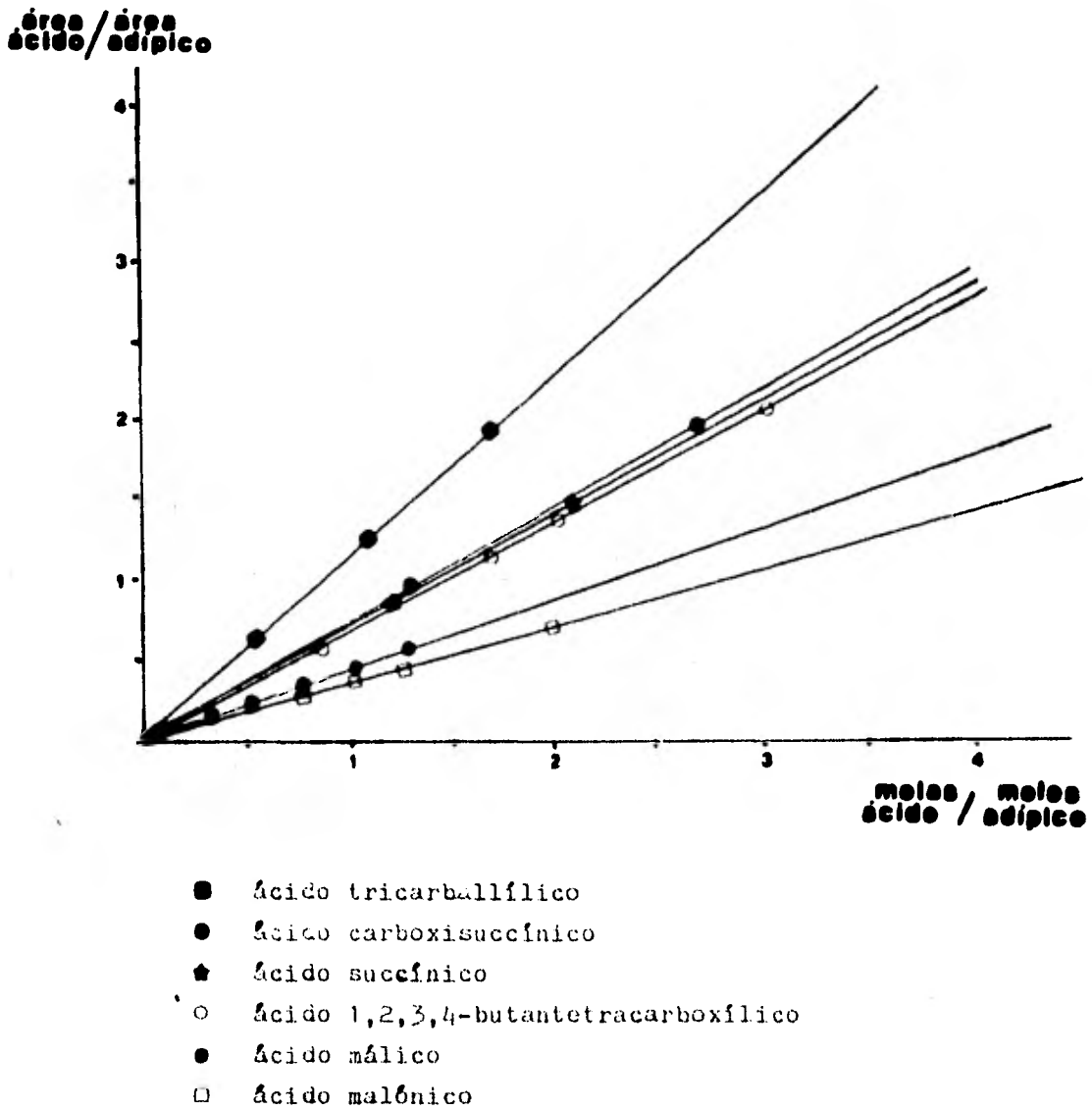
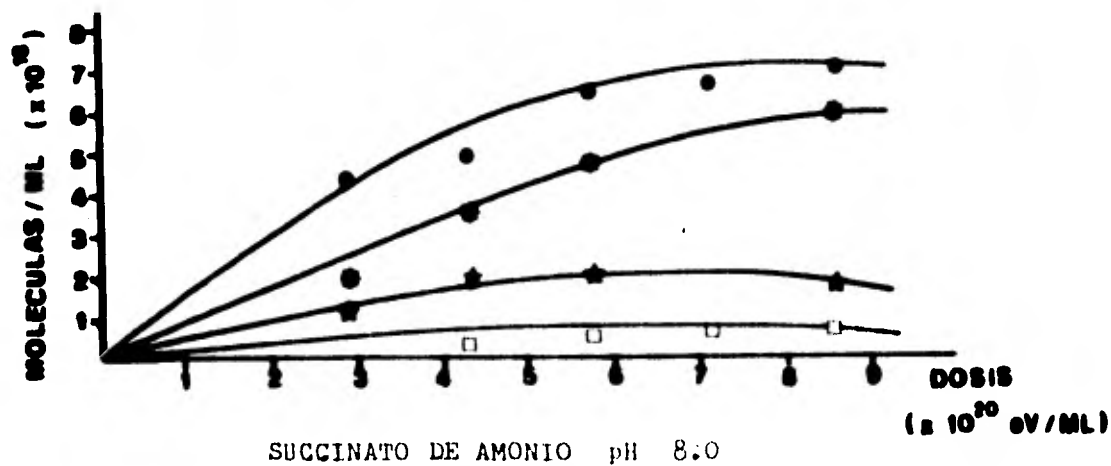
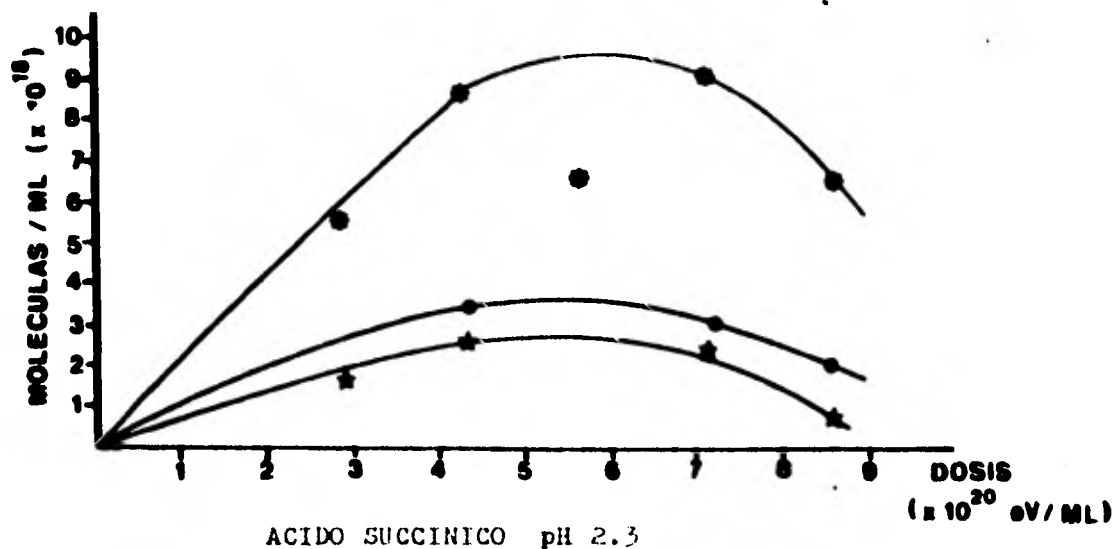


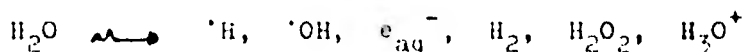
Figura IV. 8 Número de Moléculas de los Productos de Radiólisis del Acido Succínico y del Succinato de Amonio Formadas a Diferentes Dosis



- \bullet ácido 1,2,3,4-butantetracarboxílico
- \circ ácido 1,2,4-butantricarboxílico
- \star ácido tricarbálfico
- \square ácido carboxisuccínico

Posibles Mecanismos de Formación

El mecanismo de formación de los compuestos identificados es bastante complejo y los estudios realizados no son suficientes para establecerlo con certeza. Sin embargo, se sabe que los productos observados se forman por reacciones secundarias a partir de los productos de radiólisis del agua. Sabemos que al interaccionar la radiación ionizante con el agua se forman las siguientes especies:



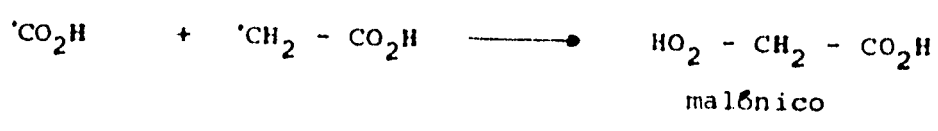
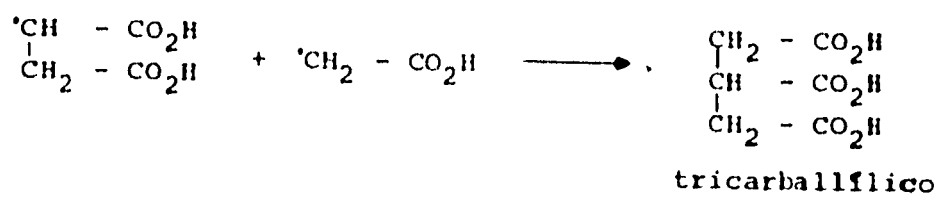
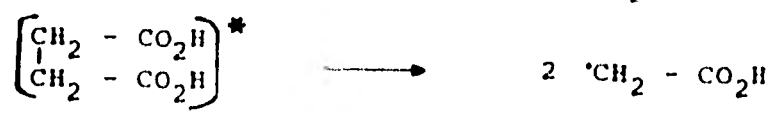
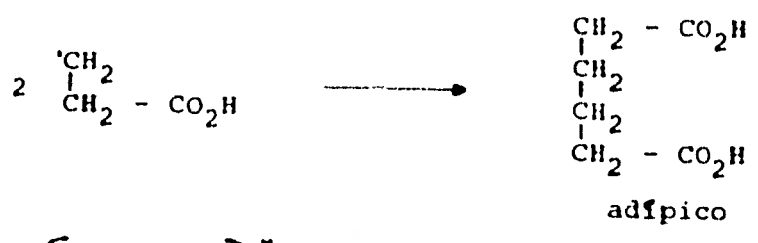
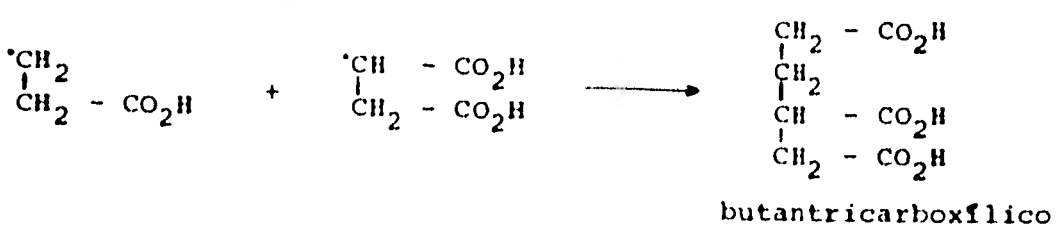
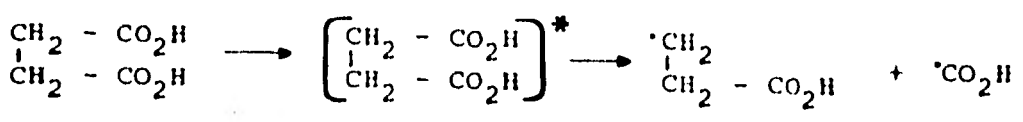
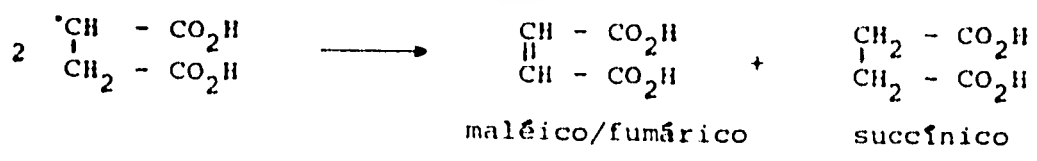
que al reaccionar con las moléculas del soluto producen radicales libres que al combinarse entre sí dan origen a los productos finales.

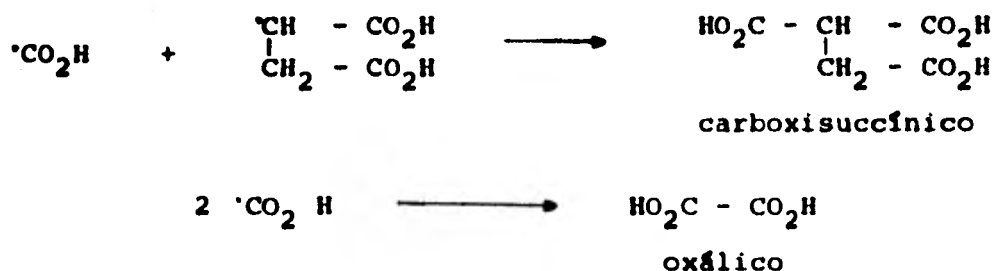
El pH juega un papel fundamental en estos procesos ya que determina el tipo de especies predominantes formadas por la radiólisis del agua. En pH ácido, la especie reductora principal es el radical $\cdot\text{H}$, mientras que en pH alcalino, el electrón hidratado (e_{aq}^-) es la especie más importante.

Al interactuar la radiación ionizante con los dos sistemas utilizados (ácido succínico y succinato de amonio) se producen especies excitadas, iones y radicales libres que por reacciones entre ellos producen los compuestos detectados. Uno de los mecanismos posibles para explicar la formación de los productos principales, basado en la detección de los productos estables y de radicales libres por estudios de resonancia paramagnética electrónica (Heller y McConnell, 1960; Horsefield, *et al.*, 1961; Budzinski y Box, 1975) es el siguiente:



butantetracarboxílico





Discusión

Desde el punto de vista de los procesos de evolución química, los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que a partir de la irradiación del ácido succínico y la sal de amonio correspondiente, se obtienen compuestos de importancia prebiológica como son otros ácidos carboxílicos y aminoácidos. Estos compuestos serían a su vez, precursores de moléculas más complejas. Como lo han demostrado diferentes autores (Fox y Harada, 1960; Ponnampereuma y Peterson, 1965; Steinman, *et al.*, 1965; Paecht-Horowitz, *et al.*, 1970) los aminoácidos pueden polimerizarse y dar origen a oligopéptidos mientras que algunos ácidos carboxílicos como el málico son precursores de pirimidinas (Fox, *et al.*, 1956).

Por otra parte, la síntesis de aminoácidos a partir de la irradiación con rayos γ de una solución acuosa de la sal de amonio del ácido succínico, es importante ya que demuestra la facilidad de sintetizar este tipo de compuestos en la Tierra primitiva. En este sentido, los resultados obtenidos vienen a complementar los estudios realizados por otros autores (ver tabla IV. 2) utilizando otras fuentes de energía libre.

Este tipo de comparaciones es fundamental pues nos proporciona datos experimentales que permiten evaluar más cuidadosamente el papel de las diferentes fuentes de energía libre. Como puede observarse a partir de los datos de la tabla IV. 2, en todos los casos se obtienen ácido aspártico, glicina y alanina, que son precisamente los aminoácidos que se encuentran más frecuentemente en las proteínas y en los meteoritos condriticos. Sin embargo, la electrólisis

Tabla IV. 2 Síntesis de Aminoácidos a partir de una Solución Acuosa de Succinato de Amonio Utilizando Diferentes Fuentes de Energía Libre

Fuente de Energía	Productos	Referencia
luz U.V. 2 537 Å	ácido aspártico alanina glicina	Deschreider, 1958
electrólisis 50-70 mA	ácido aspártico glicina, alanina, β-alanina, β-hi- droxiaspártico, treonina (?), se- rina (?)	Harada, 1974
rayos γ 100 KGy	ácido aspártico glicina, alanina, ácido glutámico, β-alanina, seri- na (?)	Este trabajo

y la radiación ionizante, que son dos fuentes de energía a las que se les ha dado poca importancia desde el punto de vista de los procesos de evolución química (Oró, *et al.*, 1977), producen una mayor diversidad de compuestos en este sistema. Esto nos indica claramente la necesidad de analizar más cuidadosamente el papel de las fuentes de energía libre.

Finalmente, es necesario señalar que aún queda mucho trabajo por hacer y que sería interesante utilizar otras fuentes de energía como las ondas de choque en este sistema.

El efecto de la dosis sobre los productos de radiólisis, en es-

pecial la desaparición de algunos de ellos al incrementarse ésta, nos permite señalar la importancia que debieron tener en la Tierra primitiva los mecanismos de protección de las moléculas contra la acción destructiva de las fuentes de energía libre. En particular, para el caso de la radiación ionizante se han propuesto los siguientes mecanismos: la difusión o el transporte de las moléculas por corrientes lejos de la fuente radioactiva, la sedimentación y la adsorción en arcillas o lodos (cf. Draganić y Draganić, 1979).

Las irradiaciones efectuadas a diferentes pH demostraron que la diversidad de compuestos es mucho mayor conforme aumenta el pH. Sin embargo, en términos de los dos pH propuestos para los mares primitivos (pH=6.7 y pH=8.0), no encontramos diferencias importantes en este sistema ya que a partir de un pH=5.2, la diversidad de compuestos es la misma. No obstante, al comparar la G de destrucción (número de moléculas destruidas por cada 100 eV) del ácido succínico en ambos medios (figura IV. 9), se observa que es menor, o que hay mayor re-

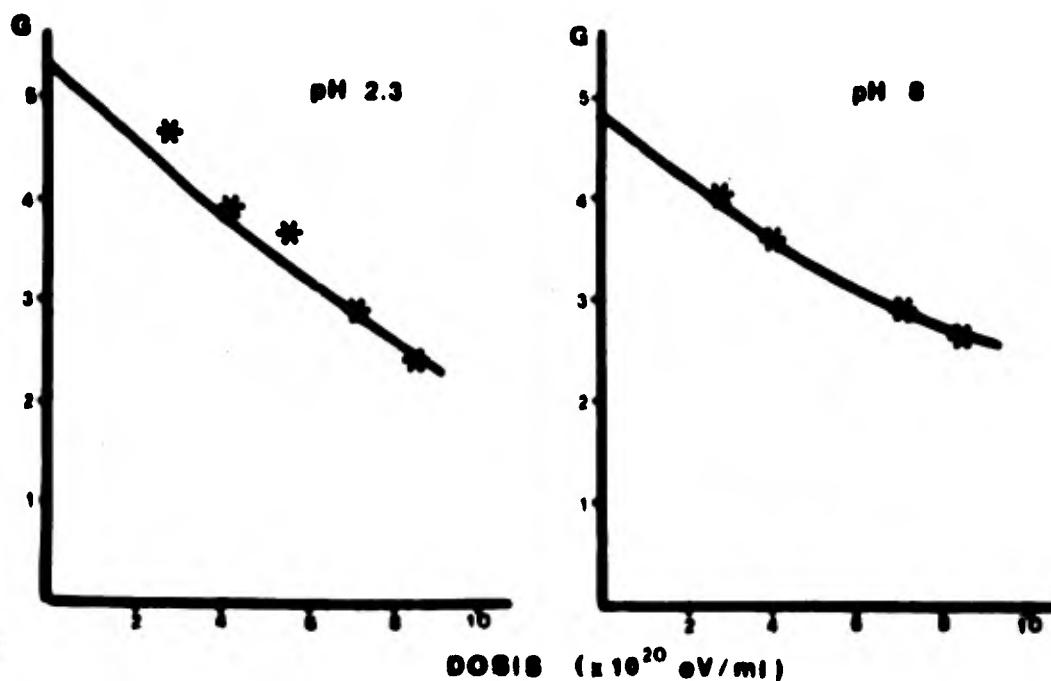


Figura IV. 9 G de Destrucción del Acido Succínico a pH=2.3 y pH=8.0

generación, en el caso del pH básico, a pesar de que la diversidad de productos es mayor. Esto implica que la estabilidad del ácido succínico es mayor a pH básico, lo que significa, en términos de la Tierra primitiva, que un océano con pH alcalino no sólo favorecería una mayor diversidad de compuestos de importancia prebiológica, sino también, su acumulación en el medio ambiente prebiótico.

Un problema muy importante en relación con los procesos de evolución química es el explicar el surgimiento de moléculas como los oligonucleótidos y oligopéptidos en un medio acuoso, donde la polimerización no está favorecida termodinámicamente. En este sentido, la detección de un polímero del ácido succínico y la liberación de algunos aminoácidos durante la hidrólisis ácida de la fracción correspondiente a los compuestos nitrogenados, nos señalan la importancia que pudo haber tenido la radiación ionizante al inducir directamente la polimerización en un medio acuoso.

Finalmente, podríamos preguntarnos ¿cuál es el papel que desempeñaron los ácidos carboxílicos en los procesos de evolución que condujeron al origen de la vida?

En primer lugar, éste dependió fundamentalmente de la estabilidad de este tipo de compuestos, bajo las condiciones que imperaban en el medio ambiente prebiótico, pues si se destruían tan rápidamente como se formaban, la posibilidad de que jugaran algún papel importante en los procesos de evolución química sería muy reducida. Desgraciadamente no existen estudios acerca de cuál podría ser la estabilidad de este tipo de compuestos bajo condiciones de la Tierra primitiva. Sin embargo, Miller y Orgel (1974) estiman que dado que los ácidos carboxílicos son más estables a la decarboxilación que los aminoácidos, tendrían al menos una vida media comparable a la de éstos. En general, la vida media de los aminoácidos es elevada, de 10^3 años para la serina hasta 3×10^9 años para la alanina a 25°C (Miller y Orgel, 1974).

Con base en todo lo anterior, podemos suponer que los ácidos carboxílicos se acumularon en la Tierra primitiva y jugaron un papel

importante en los procesos de evolución química, sobre todo como precursores para la síntesis de moléculas más complejas como los aminoácidos y las pirimidinas.

Al aparecer la vida, los primeros seres vivos aprovecharon ampliamente la versatilidad química de este tipo de compuestos, utilizándolos como fuentes de energía y como fuentes de carbono. Como ocurre en el caso de algunas bacterias contemporáneas (Decker, et al., 1970), las poblaciones de bacterias heterótrofas ancestrales probablemente utilizaron a los ácidos carboxílicos como sustratos para obtener energía durante la fermentación (ver figura IV. 10). Esto nos habla de una diversificación temprana de las rutas fermentativas (cf. Margulis, 1972) y del posible establecimiento de relaciones tróficas entre las poblaciones de organismos anaerobios (López-Cortés y Lazcano-Araujo, 1980).

Los ácidos carboxílicos también fueron utilizados como precursores en la biosíntesis de moléculas como son: aminoácidos (Lehninger, 1975), purinas (Kornberg, 1980), isoprenoides, corrinoides y porfirinas (cf. Margulis, 1981) así como de algunas coenzimas (King, 1980).

Finalmente, es necesario señalar que frecuentemente se ha sugerido en la literatura, que existe un paralelismo entre las reacciones que se llevaron a cabo durante los procesos de evolución química y las vías metabólicas de los seres vivos. Algunos autores como Ycas (1955) incluso han llegado a postular la existencia de un "océano metabolizante". Sin embargo, desde el punto de vista biológico es fácil demostrar que este tipo de ideas carece de sentido, ya que las vías metabólicas que por definición son intracelulares, son el producto de un proceso de evolución biológica y de ninguna manera pueden equipararse con las reacciones que se llevaban a cabo en el medio ambiente prebiótico. Esto es de especial importancia en el caso de los ácidos carboxílicos, ya que algunos autores como Gánti (1975), han querido ver en la interconversión de los ácidos carboxílicos el surgimiento del ciclo de Krebs. Esta idea puede descartarse fácilmente ya que el ciclo de Krebs aparece tardíamente en la evolu-

Figura IV. 10 Fermentación de Acidos Carboxílicos*



Algunos ejemplos de organismos que fermentan:

Acido Acético	<u>Clostridium kluyveri</u>
Acido Láctico	<u>Clostridium propionicum</u> <u>Propionibacterium pentosaceum</u>
Acido Fumárico	<u>Desulfovibrio</u> sp. <u>Desulfomonas</u> sp.
Acido Máfico	<u>Pediococcus</u> sp. <u>Leuconostoc</u> sp.
Acido Succínico	<u>Propionibacterium shermani</u> <u>Propionibacterium arabinosum</u>
Acido Cítrico	<u>Leuconostoc citrovorum</u>

*Modificada a partir de Decker, et al., 1970

ción biológica. Como lo han sugerido Dickerson, et al. (1976) y Almassy y Dickerson (1978), a partir del análisis de árboles filogenéticos basados en la secuencia de aminoácidos de algunas proteínas como el citocromo C, el ciclo de Krebs probablemente surgió en los ancestros de las bacterias verdes sulfurosas como una vía anabólica para la síntesis de aminoácidos y porfirinas, así como una vía para la fijación del CO_2 mediante el llamado ciclo reductor de los ácidos carboxílicos (Evans, et al., 1966). La aparición de esta vía anabólica constituyó probablemente una preadaptación que facilitó que en los ancestros de las bacterias púrpuras no sulfurosas surgiera la función catabólica (cf. Margulis, 1981).

En conclusión podemos decir que aunque la interconversión de ácidos carboxílicos producida por la radiación ionizante, no tiene ninguna importancia en lo que se refiere al surgimiento del ciclo de Krebs, si fue una fuente importante de precursores para la síntesis de moléculas más complejas durante los procesos de evolución química.

BIBLIOGRAFIA

- Abelson, P.H., 1956. Amino Acids formed in "Primitive Atmospheres". Science 124: 935.
- Abelson, P.H., 1966. Chemical Events on the Primitive Earth. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 55: 1365-1372.
- Ahmad, S.N. y E.C. Perry, 1980. Isotopic Evolution of the Sea. Sci. Prog. Oxf. 66: 499-511.
- Ahrens, L.H., 1965. Distribution of the Elements in our Planet. (McGraw-Hill: N.Y.).
- Almasy, R.J. y R.E. Dickerson, 1978. Pseudomonas Cytochrome C551 at 2.0 Å Resolution: Enlargement of the Cytochrome C Family. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 75: 2674-2678.
- Anders, E.H., Higuchi, H., Gros, J., Takahashi, H. y J.W. Morgan, 1975. Extinct Superheavy Element in the Allende Meteorite. Science 190: 1262-1271.
- Anderson, D.L. y T.C. Hanks, 1972. Formation of the Earth's Core. Nature 237: 387-388.
- Bada, J.L. y S.L. Miller, 1968. Ammonium Ion Concentration in the Primitive Ocean. Science 159: 423-425.
- Bar-Nun, A., Bar-Nun, N., Bauer, S.H. y C. Sagan, 1970. Shock Synthesis of Amino Acids in Simulated Primitive Environments. Science 168: 470-473.
- Bernal, J.D., 1967. The Origin of Life. (World Publ. Co: Cleveland), 119-234.
- Black, D.C., 1978. Isotopic Anomalies in Solar System Material- What Can they Tell us? in Dermott, S.F. (ed.), 1978. The Origin of the Solar System. (John Wiley & Sons: N.Y.), 583-596.
- Bonner, J.T., 1974. On Development. (Academic Press: N.Y.).
- Brett, R., 1978. The Current Status of Speculations of the Composition of the Core of the Earth. in Ponnamperna, C. (ed.), 1978. Comparative Planetology. (Academic Press: N.Y.), 27-50.
- Budzinski, E.E. y H.C. Box, 1975. The Oxidation and Reduction of Succinic Acid by Ionizing Radiation. J. Chem. Phys. 63: 4927-4929.

- Burton, T.D. y D. Wright, 1981. Sea Water and its Evolution. in Cocks, L.R.M. (ed.), 1981. The Evolving Earth. (Cambridge Univ. Press:Cambridge), 89-101.
- Butler, D.M., Newman, M.J. y R.J. Talbot, 1978. Interstellar Cloud Material: Contribution to Planetary Atmospheres. Science 201: 522-525.
- Cameron, A.G.W., 1974. Planetary Systems in the Galaxy. in Ponnamparuma, C. y A.G.W. Cameron (eds.), 1974. Interstellar Communication: Scientific Perspectives. (Houghton Mifflin:Boston), 26-44.
- Cameron, A.G.W., 1978. The Primitive Solar Accretion Disk and the Formation of the Planets. in Dermott, S.F. (ed.), 1978. The Origin of the Solar System. (John Wiley & Sons:N.Y.), 49-74.
- Carlin, R.K., 1980. Poly (A): A New Evolutionary Probe. J. Theor. Biol. 82: 353-362.
- Castillo, S., 1981. Radiólisis Y del Acido Málico en Medio Acido. Tesis de Maestría. Facultad de Química, U.N.A.M.
- Chameides, W.L. y J.C.G. Walker, 1981. Rates of Fixation by Lightning of Carbon and Nitrogen in Possible Primitive Atmosphere. Comunicación personal.
- Clark, S.P., Turekian, K.K. y L. Grossman, 1972. Model for the Early History of the Earth. in Robertson, E.C. (ed.), 1972. The Nature of the Solid Earth. (McGraw-Hill:N.Y.), 3-18.
- Clayton, R.N., Grossman, L. y T.K. Mayeda, 1973. A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites. Science 182: 485-488.
- Cowan, G.A., 1976. A Natural Fission Reactor. Sci. Am. 235: 36-47.
- Decker, K., Jungermann, K. y R.K. Thauer, 1970. Energy Production in Anaerobic Organisms. Agnew. Chem. Int. Ed. Engl. 9:138-158.
- Delsemme, A.H., 1980. Origin and Chemistry of Comets. in Holmquist, R. M. (ed.), 1980. COSPAR: Life Sciences and Space Research XVIII. (Pergamon Press: Oxford), 3-17.
- Deschreider, A.R., 1958. Photosynthesis of Amino Acids. Nature 182:528.
- Dickerson, R.E., Timkovich, R. y R.J. Almassy, 1976. The Cytochrome Fold and Evolution of Bacterial Energy Metabolism. J. Mol. Biol. 100: 473-491.
- Dose, K. y S. Risi, 1968. Zur Radiationschemischen Bildung von

Aminosäuren durch Carboxylierung und Aminierung. Z. Naturforsch. 23b: 581-587.

- Draganić, I. y Z. Draganić, 1971. The Radiation Chemistry of Water. (Academic Press: N.Y.), 203-206.
- Draganić, I. y Z. Draganić, 1979. Radioactivity and Radiation-Chemistry on the Early Earth. in Archundia, C. (ed.), 1979. Conferencias Plenarias. II Simposio sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones. (Centro de Estudios Nucleares, U.N.A.M.: México), 50-72.
- Draganić, I., Jovanović, S., Niketić, V. y Z. Draganić, 1980. The Radiolysis of Aqueous Acetonitrile: Compounds of Interest to Chemical Evolution Studies. J. Mol. Evol. 15(3): 261-275.
- Eicher, D.L. y A.L. McAlester, 1980. History of the Earth. (Prentice-Hall: Englewood Cliffs), 2-109.
- Eisenberg, G.M., 1943. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. Ind. Eng. Chem. Anal. Edn. 15: 327-328.
- Elsasser, W.M., 1963. Early History of the Earth. in Geiss, R. y E. D. Goldberg (eds.), 1963. Earth Science and Meteoritics. (North-Holland: Amsterdam), 1-30.
- Ema, K. y T. Masuda, 1980. Formation of Amino Acids from Organic Acids by γ -Irradiation and Effects of Scavengers. Technology Reports of Osaka University 30: 312-318.
- Engels, F., 1934. Dialectics of Nature. (Progress Publishers: Moscow).
- Ernst, W.G., 1980. The Early Earth and the Archean Rock Record. Interdisciplinary Study of the Origin and Evolution of the Earth's Earliest Biosphere. August, 10-12. Abstracts, 5.
- Evans, M.C.W., Buchanan, B.B. y D.I. Arnon, 1966. A New Ferredoxin-dependent Carbon Reduction Cycle in a Photosynthetic Bacterium. Biochemistry 55: 928-934.
- Fanale, F.P., 1971. A Case for Catastrophic Early Degassing of the Earth. Chem. Geol. 8: 79-105.
- Farley, J., 1977. The Spontaneous Generation Controversy: from Descartes to Oparin. (John Hopkins Univ. Press: Baltimore).
- Ferrari, G. y R. Cultrera, 1960. Sul Meccanismo della Sintesi Fotochimica di Aminoacidi Nota II. Gazz. Chim. Ital. 90:1637-1644.
- Ferris, J.P. y D.E. Nicodem, 1972. Ammonia Photolysis and the Role of Ammonia in Chemical Evolution. Nature 238: 268-269.

- Field, G.B., Verschuur, G.L. y C. Ponnampereuma, 1978. Cosmic Evolution. (Houghton Mifflin Co.: Boston), 301-334.
- Fox, S.W., Johnson, J.E. y M. Middlebrock, 1955. Piro-synthesis of Aspartic Acid and Alanine from Citric Acid Cycle Intermediates. J. Amer. Chem. Soc. 77: 1048-1049.
- Fox, S.W., Johnson, J.E. y A. Vegotsky, 1956. On Biochemical Origins and Optical Activity. Science 124: 923-925.
- Fox, S.W. y K. Harada, 1960. The Thermal Copolymerization of Amino Acids common to Protein. J. Amer. Chem. Soc. 82: 3745.
- Fox, S.W. y K. Dose, 1977. Molecular Evolution and the Origin of Life. (Marcel Dekker, Inc.: N.Y.).
- Fricke, H. y E.J. Hart, 1966. Chemical Dosimetry. in Attix, F.H. y W.C. Roesch (eds.), 1966. Radiation Dosimetry. Vol. II (Academic Press: N.Y.), 167-232.
- Gánti, T., 1975. Organization of Chemical Reactions into Dividing and Metabolizing Units: the Chemotons. Biosystems 7: 15-21.
- Garrison, W.M., Morrison, D.C., Hamilton, J.G., Benson, A.A. y M. Calvin, 1951. Reduction of Carbon Dioxide by Ionizing Radiation. Science 114: 416-418.
- Garrison, W.M., Morrison, D.C., Haymond, H.R. y J.G. Hamilton, 1952. High Energy Helium Ion Irradiation of Formic Acid in Aqueous Solution. J. Amer. Chem. Soc. 74: 4216.
- Garrison, W.M., Haymond, H.R., Morrison, D.C., Weeks, B.M. y J. Gille-Melchert, 1953. High Energy Helium Ion Irradiation of Aqueous Acetic Acid Solutions. J. Amer. Chem. Soc. 75: 2459-2464.
- Goodwin, A.M., 1981. Precambrian Perspectives. Science 213: 55-61.
- Graham, L.R., 1976. Ciencia y Filosofía en la Unión Soviética. (Siglo XXI: México), 248-295.
- Gray, C.M. y W. Compston, 1974. Excess ^{26}Mg in the Allende Meteorite. Nature 251: 495.
- Groves, D.I., Dunlop, J.S.R. y R. Buick, 1981. An Early Habitat of Life. Sci. Am. 245: 56-65.
- Haldane, J.B.S., 1929. The Origin of Life. The Rationalist Annual 148: 3-11. in Bernal, J.D., 1967. The Origin of Life. (World Publ. Co.: Cleveland), 242-249.
- Harada, K., 1974. Amino Acid Synthesis by Glow Discharge Electrolysis: A possible Route for Prebiotic Synthesis of Amino

- Acids. in Dose, K., Fox, S.W., Deborin, G.A. y T.E. Pavlovskaya (eds.), 1974. The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry. (Plenum Press: N.Y.), 183-205.
- Harada, K. y T. Iwasaki, 1974. Synthesis of Amino Acids from Aliphatic Carboxylic Acid by Glowing Discharge Electrolysis. Nature 250: 426-428.
- Harris, A.W., 1978. Dynamics of Planetesimal Formation and Planetary Accretion. in Dermott, S.F. (ed.), 1978. The Origin of the Solar System. (John Wiley & Sons: N.Y.), 469-491.
- Hasselstromm, T., Henry, M.C. y B. Muir, 1957. Synthesis of Amino Acids by Beta Radiation. Science 125: 350-351.
- Hayes, J.M., 1967. Organic Constituents of Meteorites- A Review. Geochim. Cosmochim. Acta 31: 1395-1440.
- Heller, C. y M. McConnell, 1960. Radiation Damage in Organic Crystals II. Electron Spin Resonance of HOOC-[•]CH-COOH in Succinic Acid. J. Chem. Phys. 32: 1535-1539.
- Henderson, D., 1981. Element Distribution and the Formation of Rocks. in Cocks, L.R.M. (ed.), 1981. The Evolving Earth. (Cambridge Univ. Press: Cambridge), 35-46.
- Henderson-Sellers, A. y A.W. Schwartz, 1980. Chemical Evolution and Ammonia in the Early Earth's Atmosphere. Nature 287: 526-528.
- Herrera, A.L., 1907. La Plasmogenia. (Ed. Maucci: Barcelona).
- Holland, H.D., 1962. Model for the Evolution of the Earth's Atmosphere. in Engel, A.E., James, H. y B.F. Leonard (eds.), 1962. Petrologic Studies: A Volume in Honor of A.F. Buddington. (Geological Society of America: N.Y.), 447-477.
- Holland, H.D., 1974. Aspects of the Geological History of Seawater. in Oró, J., Miller, S.L., Ponnampertuma, C. y R.S. Young (eds.), 1974. Cosmochemical Evolution and the Origins of Life. (D. Reidel Publ. Co.: Dordrecht), 87-91.
- Holland, H.D., 1976. The Evolution of Seawater. in Windley, B.F. (ed.), 1976. The Early History of the Earth. (John Wiley & Sons: London), 559-567.
- Horsefield, A.J., Morton, J.L. y D.H. Whiffen, 1961. Identification of the Radical [•]CH₂COOH. Nature 189: 481.
- Irvine, W.M., Leschine, S.B. y F.P. Schloerb, 1980. Thermal History, Chemical Composition and Relationships of Comets to the Origin of Life. Nature 283: 748-749.

- Johnson, G.A.R. y C. Scholes, 1954. Microdetermination of Acetaldehyde as its 2,4-dinitrophenylhydrazone. Analyst. 79:217-219.
- Kaiser, R., 1965. Chromatographie in der Gasphase. Vol. IV. (Bibliographisches Institut: Mannheim).
- Kay, F.W. y W.H. Perkin, 1906. Experiments on the Synthesis of the Terpens. Part IX. The Preparation of Cyclo Pentanone-4-carboxylic Acid (δ -keto-hexahydrobenzoic acid). Jour. Chem. Soc. 89 Part II: 1640-1648.
- Keosian, J., 1975. El Origen de la Vida. (Ed. Alhambra: Madrid).
- King, G.A.M., 1980. Evolution of Coenzymes. Biosystems 13: 23-45.
- Kirsten, T., 1978. Time and the Solar System. in Dermott, S.F. (ed.), 1978. The Origin of the Solar System. (John Wiley & Sons: N.Y.), 267-336.
- Knoll, H.A. y E.S. Barghoorn, 1977. Archean Microfossils Showing Cell Division from the Swaziland System of South Africa. Science 198: 396-398.
- Kornberg, A., 1980. DNA Replication. (W.H. Freeman Co.: San Francisco).
- Kvenvolden, K.A., 1974. Amino and Fatty Acids in Carbonaceous Meteorites. in Dose, K., Fox, S.W., Deborin, G.A. y T.E. Pavlovskaya (eds.), 1974. The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry. (Plenum Press: N.Y.), 301-309.
- Larimer, J.W. y E. Anders, 1967. Chemical Fractionations in Meteorites II. Abundance Patterns and their Interpretation. Geochim. Cosmochim. Acta 31: 1239-1270.
- Latimer, J.M., Schramm, D.N. y L. Grossman, 1977. Supernovae Grains and the Formation of the Solar System. Nature 269: 116-118.
- Lawless, J.G. y C. Boyton, 1973. Thermal Synthesis of Amino Acids from a Simulated Primitive Atmosphere. Nature 243: 405-407.
- Lawless, J.G., Zeitman, B., Pereira, W.E., Summons, R.E. y A.M. Duffield, 1974. Dicarboxylic Acids in the Murchison Meteorite. Nature 251: 40-42.
- Lawless, J.G., 1980. Organic Compounds in Meteorites. in Holmquist, R.M. (ed.), 1980. COSPAR: Life Sciences and Space Research XVIII. (Pergamon Press: Oxford), 19-27.
- Lazcano-Araujo, A., 1981. Conversaciones con A.I. Oparin I-V. uno más uno (7 a 11 de mayo de 1981), Año IV, Números 1252-1256: 19, 18, 19, 20, 18.

- Lazcano-Araujo, A. y J. Oró, 1981. Cometary Material and the Origins of Life on Earth. in Ponnampereuma, C. y B.D. Donn(eds.), 1981. Comets and the Origin of Life. (D. Reidel Publ. Co.: Dordrecht), 191-225.
- Lehninger, A.L., 1975. Biochemistry. (Worth Publishers: N.Y.).
- Lemmon, R.M., 1970. Chemical Evolution. Chem. Rev. 70(1):95-109.
- Lewis, J.S., 1973. Chemistry of the Planets. Annu. Rev. Phys. Chem. 24: 339-351.
- Lewis, J.S., 1974. The Chemistry of the Solar System. Sci. Am. 230:51-65.
- López-Cortés, A y A. Lazcano-Araujo, 1980. Estructura de las Comunidades Microbianas Heterótrofas Primigenias. Asociación Mexicana de Microbiología, VII Reunión de Provincia. 20 a 23 de enero de 1980. Oaxaca, México.
- Lovelock, J.E., 1962. Free Electrons with Thermal Energy: their Generation for Chemical Use. Nature 195: 488-489.
- Lowe, D.R., 1980. Stromatolites 3,400 million years old from the Archean of Western Australia. Nature 284: 441-443.
- Mann, A.P.C. y D.A. Williams, 1980. A List of Interstellar Molecules. Nature 283: 721-725.
- Margulis, L., 1972. Early Cellular Evolution. in Ponnampereuma, C. (ed.), 1972. Exobiology. (North-Holland:Amsterdam), 342-368.
- Margulis, L. y J.E. Lovelock, 1974. Biological Modulation of the Earth's Atmosphere. Icarus 21: 471-489.
- Margulis, L., 1981. Symbiosis in Cell Evolution. (W.H. Freeman: San Francisco).
- Maurette, M., 1976. Fossil Nuclear Reactors. Ann. Rev. Nucl. Sci. 26: 319-350.
- McLennan, S.M. y S.R. Taylor, 1980. Th and U in Sedimentary Rocks: Crustal Evolution and Sedimentary Recycling. Nature 285:621-624.
- Miller, S.L., 1953. A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. Science 117: 528-529.
- Miller, S.L., 1955. Production of Some Organic Compounds under Possible Primitive Earth Conditions. J. Amer. Chem. Soc. 77 (9): 2351-2361.
- Miller, S.L., 1957a. The Formation of Organic Compounds on the Primitive Earth. Ann. N.Y. Acad. Sci. 69: 260-274.

- Miller, S.L. 1957b. The Mechanism of Synthesis of Amino Acids by Electric Discharges. Biochim. Biophys. Acta 23: 480-489.
- Miller, S.L., 1959. Formation of Organic Compounds on the Primitive Earth. in Oparin, A.I., Pasynskii, A.G., Braunchtein, A.E. y T.E. Pavlovskaya (eds.), 1959. The Origin of Life on the Earth. (McMillan Co.: N.Y.), 123-135.
- Miller, S.L. y H.C. Urey, 1959. Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth. Science 130: 245-251.
- Miller, S.L., 1974. The Atmosphere of the Primitive Earth and the Prebiotic Synthesis of Amino Acids. in Oró, J., Miller, S.L., Ponnamperuma, C. y R.S. Young (eds.), 1974. Cosmochemical Evolution and the Origins of Life. Vol. I (D. Reidel Publ. Co.: Dordrecht), 139-151.
- Miller, S.L. y L. Orgel, 1974. The Origins of Life on the Earth. (Prentice-Hall: Englewood Cliffs).
- Miller, S.L., Urey, H.C. y J. Oró, 1976. Origin of Organic Compounds on the Primitive Earth and in Meteorites. J. Mol. Evol. 9: 59-72.
- Moorbath, S., O'Nions, R.K. y R.J. Pankhurst, 1973. Early Archean Age for the Isua Iron Formation, West Greenland. Nature 245:138-139.
- Moorbath, S., 1977. The Oldest Rocks and the Growth of Continents. Sci. Am. 236: 92-104.
- Moorbath, S., 1979. Early Terrestrial Crust and its Evolution. in Motz, L. (ed.), 1979. Rediscovery of the Earth. (Van Nostrand Reinhold Co.: N.Y.), 73-86.
- Moore, M.H., A'Hearn, M.F., Donn, B.D. y R.K. Khanna, 1980. Proton Irradiation of Cometary Type Ice Mixtures. The Fifth College Park Colloquium on Chemical Evolution: Comets and the Origin of Life. October, 29-31, 1980. Abstracts, 17.
- Muller, H.J., 1929. The Gene as the Basis of Life. Proceedings of the International Congress of Plant Sciences-Ithaca 1: 897-921.
- Nagy, B., 1975. Carbonaceous Meteorites. (Elsevier Scientific Publ. Co.: Amsterdam).
- Natelson, S. y S. Gottfried, 1934. Ethyl Bromoacetate. Organic Synthesis 3: 381-384.
- Naudet, R., 1975. Oklo: des Réacteurs Fossiles. La Recherche 6:508-518.
- Navarro, R., 1982. Tesis de Licenciatura en preparación. Facultad de Ciencias, U.N.A.M.

- Negrón-Mendoza, A. y C. Ponnamperuma, 1976. Formation of Biologically Relevant Carboxylic Acids during the Gamma Irradiation of Acetic Acid. Origins of Life 7: 191-196.
- Negrón-Mendoza, A. y C. Ponnamperuma, 1978a. Formation of Polycarboxylic Acids in the Study of Prebiotic Chemistry. Science-Ciencia 5 (4): 159.
- Negrón-Mendoza, A. y C. Ponnamperuma, 1978b. Interconversion of Biologically Important Carboxylic Acids by Radiation. in Noda, H. (ed.), 1978. Origin of Life. (Center for Academic Publications Japan: Tokio), 101-104.
- Negrón-Mendoza, A., 1980. Formación de Acidos Policarboxílicos de Importancia Biológica Inducida por Radiación Ionizante. Tesis Doctoral. Facultad de Química, U.N.A.M.
- Negrón-Mendoza, A. y A. Azamar-Barrios, 1980. Irradiación de Acido Aconítico en Solución Acuosa en Medio Acido. Rev. Soc. Quim. Mex. 24: 257.
- Negrón-Mendoza, A., Graff, R.L. y C. Ponnamperuma, 1980. γ -Irradiation of Malic Acid in Aqueous Solutions. Origins of Life 10 (4): 335-341.
- Nozette, S. y W.V. Boyton, 1981. Superheavy Elements: An Early Solar System Upper Limit for Elements 107 to 110. Science 214:331-332.
- O'Donnel, J.H.O. y D.F. Sangster, 1970. Principles of Radiation Chemistry. (American Elsevier Co.: N.Y.), 44-48.
- Olea, A., 1981. Radiólisis Y del Acido Aconítico en Medio Acuoso Básico y su Posible Significado en la Evolución Química. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, U.N.A.M.
- O'Nions, R.K., Hamilton, P.J. y N.M. Evensen, 1980. The Chemical Evolution of the Earth's Mantle. Sci. Am. 242: 90-101.
- Oparin, A.I., 1924. Proiskhozhdenie Zhizny. (Izd. Moskovshii Rabochii: Mockba). in Bernal, J.D., 1967. The Origin of Life. (World Publ. Co.: Cleveland), 119-234.
- Oparin, A.I., 1938. The Origin of Life. (Dover Publ. Inc.: N.Y.).
- Oparin, A.I., 1961. Life, its Nature, Origin and Development. (Oliver and Boyd: Edinburg).
- Oparin, A.I., 1968. Genesis and Evolutionary Development of Life. (Academic Press: N.Y.).
- Oparin, A.I., 1971. Routes for the Origin of the First Forms of Life. Sub-Cell. Biochem. 1: 75-81.

- Oparin, A.I., 1972. The Appearance of Life in the Universe. in Ponnampereuma, C. (ed.), 1972. Exobiology. (North-Holland: Amsterdam), 1-15.
- Oparin, A.I., 1973. El Origen de la Vida sobre la Tierra. (Ed. Tecnos: Madrid).
- Oparin, A.I., 1976. Evolution of the Concepts of the Origin of Life, 1924-1974. Origins of Life 7 (1): 3-8.
- Oparin, A.I., 1978a. Sobre el Origen de las Primeras Formas de Vida. in Lazcano-Araujo, A. y A. Barrera (eds.), 1978. El Origen de la Vida. (U.N.A.M.: México), 137-144.
- Oparin, A.I., 1978b. The Nature and Origin of Life. in Ponnampereuma, C. (ed.), 1978. Comparative Planetology. (Academic Press: N.Y.), 1-6.
- Oparin, A.I., 1979. Teoría Evolutiva del Origen de la Vida. (Plaza & Janes, S.A.: Barcelona).
- Oparin, A.I. y K.L. Gladilin, 1980. Evolution of Self-Assembly of Probiotics. Biosystems 12: 133-145.
- Oró, J., 1961. Comets and the Formation of Biochemical Compounds on the Primitive Earth. Nature 190: 389-390.
- Oró, J., 1963. Studies in Experimental Organic Cosmochemistry, Prebiological Synthesis of Components of Nucleic Acid. Ann. N.Y. Acad. Sci. 108: 464-481.
- Oró, J., 1972. Extraterrestrial Organic Analysis. Space Life Sci. 3: 507-550.
- Oró, J., Miller, S.L., Ponnampereuma, C. y R.S. Young, 1974. Cosmochemical Evolution and the Origins of Life. Vol. 1. (D. Reidel Publ. Co.: Dordrecht).
- Oró, J., Miller, S.L. y H.C. Urey, 1977. Energy Conversion in the Context of the Origin of Life. in Buvet, R. (ed.), 1977. Living Systems as Energy Converters. (Elsevier-North-Holland: Amsterdam), 7-19.
- Oró, J., Sherwood, E., Eichberg, J. y D. Epps, 1978. Formation of Phospholipids under Primitive Earth Conditions and the Role of Membranes in Prebiological Evolution. in Deamer, D.W. (ed.), 1978. Light Transducing Membranes. (Academic Press: N.Y.), 121.
- Oró, J., Holzer, G. y A. Lazcano-Araujo, 1980. The Contribution of Cometary Volatiles to the Primitive Earth. in Holmquist, R.M. (ed.), 1980. COSPAR: Life Sciences and Space Research XVIII. (Pergamon Press: Oxford), 67-82.

- Paecht-Horowitz, M., Berger, J. y A. Katchalsky, 1970. Prebiotic Synthesis of Polypeptides by Heterogeneous Polycondensation of Amino Acids Adenylates. Nature 228: 636.
- Papanastassiou, D.A., Lee, T. y G.J. Wasserburg, 1977. Evidence for ²⁶Al in the Solar System. in Delsemme, A.H. (ed.), 1977. Comets, Asteroids, Meteorites: Interrelations, Evolution and Origins. (The Univ. of Toledo), 343-349.
- Perrin, D.D., Armarego, W.L.F. y D.R. Perrin, 1966. Purification of Laboratory Chemicals. (Pergamon Press: Oxford), 196, 197, 257, 272.
- Pietrzyk, D.J. y C.W. Frank, 1979. Analytical Chemistry. (Academic Press: N.Y.), 530.
- Pollack, J.B. y D.C. Black, 1979. Implications of the Gas Compositional Measurements of Pioneer Venus for the Origin of Planetary Atmospheres. Science 199: 66-69.
- Pollack, J.B. y Y.L. Yung, 1980. Origin and Evolution of Planetary Atmospheres. Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 8: 425-487.
- Ponnamperuma, C., Mariner, R., Lemmon, R.M. y M. Calvin, 1963. Formation of Adenine by Electron Irradiation of Methane, Ammonia and Water. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 49: 735-740.
- Ponnamperuma, C. y E. Peterson, 1965. Peptide Synthesis from Amino Acids in Aqueous Solution. Science 147: 1572.
- Ramdohr, P., 1958. Die Uran-und Goldlagerstätten Witwatersrand-Blind River District-Dominion Reef-Serra de Jacobina: erzmikroskopische Untersuchungen und ein geologischer Vergleich. Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol. 3: 1-35.
- Rankama, K., 1955. Geologic Evidence of Chemical Composition of the Precambrian Atmosphere. Geol. Soc. Am. Spec. Paper 62: 651-664.
- Rasool, S.I., 1972. Planetary Atmospheres. in Ponnamperuma, C. (ed.), 1972. Exobiology. (North-Holland Publ. Co.: Amsterdam), 369-399.
- Ringwood, A.E., 1966. Chemical Evolution of the Terrestrial Planets. Geochim. Cosmochim. Acta 30: 41-104.
- Shaw, D.M., 1976. Development of the Early Continental Crust Part 2: Precambrian, Proterozoic and Later Eras. in Windley, B.F. (ed.), 1976. The Early History of the Earth. (John Wiley & Sons: London), 33-53.
- Shimoyama, A., Ponnamperuma, C. y K. Yanai, 1979. Amino Acids in the Yamato-74662 Meteorite, An Antarctic Carbonaceous Chondrite. Memoirs of the National Institute of Polar Research Special Issue No. 15. Proceedings of the Fourth Symposium of Antarctic Meteorites. (National Institute of Polar Research: Tokyo), 196-205.

- Shriner, R.L., Fuson, R.C. y D.Y. Curtin, 1966. Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos. (Ed. Limusa: México), 286.
- Siever, R., 1975. The Earth. Sci. Am. 233: 82-90.
- Sigvaldason, G.E. y G. Elisson, 1968. Collection and Analysis of Volcanic Gases at Surtsey, Iceland. Geochim. Cosmochim. Acta 32: 797-805.
- Steinman, G.D., Lemmon, R.M. y M. Calvin, 1965. Dicyanamide: Possible Peptide Synthesis during Chemical Evolution. Science 147:1574.
- Tanaka, F., y C.H. Wang, 1967. Radiolysis of Succinic Acid in Aqueous Solution. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 18: 761-722.
- Tarling, D.H., 1978. The First 600 Million Years. in Tarling, D.H. (ed.), 1978. Evolution of the Earth's Crust. (Academic Press: London), 1-17.
- Troland, L.T., 1914. The Chemical Origin and Regulation of Life. The Monist 22: 92-134.
- Turekian, K.K. y S.P. Clark, 1969. Inhomogeneous Accumulation of the Earth from the Primitive Solar Nebula. Earth Planet. Sci. Lett. 6: 346-348.
- Turner, B.E., 1980. Interstellar Molecules. J. Mol. Evol. 15: 79-101.
- Urey, H.C., 1952. On the Early Chemical History of the Earth and the Origin of Life. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 38: 351-363.
- Urey, H.C., 1959. Primitive Planetary Atmospheres and the Origin of Life. in Oparin, A.I., Pasynskii, A.G., Braunstein, A.E. y T. E. Pavlovskaya (eds.), 1959. The Origin of Life on Earth. (Pergamon Press: London), 16-22.
- Vinogradov, A.P., 1960. The Origin of the Biosphere. in Florkin, M. (ed.), 1960. Aspects of the Origin of Life. (Pergamon Press: N.Y.), 15-29.
- Walker, J.G.C., 1977. Evolution of the Atmosphere. (Macmillan Publ. Co.: N.Y.).
- Walker, J.C.G., 1978. Atmospheric Evolution of the Inner Planets. in Ponnampetuma, C. (ed.), 1978. Comparative Planetology. (Academic Press: N.Y.), 141-163.
- Walter, M.R., Buick, R. y J.S.R. Dunlop, 1980. Stromatolites 3,400-3,500 million years from the North Pole Area, Western Australia. Nature 284: 443-445.
- Wetherill, G.W., 1974. Solar System Sources of Meteorites and Large Meteoroids. Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 2: 303-331.

- Weyl, P., 1968. Precambrian Marine Environment and the Development of Life. Science 161: 158-160.
- Wood, J.A., 1979. The Solar System. (Prentice-Hall: Englewood Cliffs), 157-185.
- Woolley, A.R., 1981. Growth and Development of the Continents. in Cocks, L.R.M. (ed.), 1981. The Evolving Earth. (Cambridge Univ. Press: Cambridge), 21-33.
- Ycas, M., 1955. A Note on the Origin of Life. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 41: 714-716.
- Yuen, G. y K. Kvenvolden, 1973. Monocarboxylic Acids in the Murray and Murchison Carbonaceous Meteorites. Nature 246: 301-303.
- Yuen, G., Lawless, J.G. y E.H. Edelson, 1981. Quantification of Monocarboxylic Acids from a Spark Discharge Synthesis. J. Mol. Evol. 17 (1): 43-47.
- Zeitman, B., Chang, S. y J.G. Lawless, 1974. Dicarboxylic Acids from Electric Discharge. Nature 251: 42-43.