

30
2E5



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

DEPARTAMENTO DE BIOLOGIA
FACULTAD DE CIENCIAS

“EFECTOS DE LA PRESENCIA DE LA
MONTMORILLONITA DE SODIO EN LA RADIOLISIS
DEL ACIDO SUCCINICO Y SUS POSIBLES
IMPLICACIONES EN EVOLUCION QUIMICA.”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
B I O L O G A
P R E S E N T A :
M A R I A C O L I N G A R C I A



ASESOR: DRA. ALICIA NEGRON MENDOZA

MEXICO, D. F.

OCTUBRE 1999

TESIS CON
FALLE DE ORIGEN



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.



MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis.

"Efectos de la presencia de la Montmorillonita de sodio
en la radiólisis del ácido succínico y sus posibles
implicaciones en Evolución Química"

realizado por María Colín García

con número de cuenta 9236859-2 , pasante de la carrera de Biología

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de tesis

Propietario Dra. Alicia Negrón Mendoza

Propietario Dr. Fernando Guillermo Mosqueira Pérez-Salazar

Propietario Dra. María Isabel Gamboa de Buen

Suplente Dr. Sergio Ramos Bernal

Suplente Q.F.B. María Luisa García-López Galván

Consejo Departamental de Biología

Dra. Edna María Suárez Díaz

Dedicatoria

Al Principio y Eterno fin de mi vida.

A mi madre por su amor inconmensurable e incondicional.

A mi padre por forjarme el carácter.

A mis otros padres: Chuy, Marce, Yola , Lolita y Santiago.

A mis hermanos Ale, Montserrat, Andrea, Miguel y Bety

A mis amigos todos.

Agradecimientos

Mi más profundo agradecimiento a la Dra. Alicia Negrón Mendoza, por su constante apoyo y paciencia durante toda mi estancia en el laboratorio, particularmente durante la dirección de esta tesis. Y por ser además una gran persona.

Al Dr. Sergio Ramos Bernal por los atinados comentarios para esta tesis y por su sincera amistad.

A la Dra. Isabel Gamboa de Buen por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por su amistad.

Al Dr. Guillermo Mosqueira y la Q.F.B. María Luisa García-López Galván por sus comentarios y por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo.

Al Sr. José Luis Reza y a la Srita. Bertha Millá por el apoyo brindado, siempre y en todo momento.

A Carmen Peza por su ayuda en el laboratorio.

Al Fis. Francisco García Flores y al M.C. Epifanio Cruz Zaragoza por su asistencia durante la irradiación de las muestras.

Al Sr. Salvador Ham por la elaboración del material especial de vidrio para los experimentos.

A Benjamín Ramírez Castillo por su disposición a ayudarme en todo momento y por ser un gran amigo.

A Miguel, Bety, Andrea, Montse y Ale por ser verdaderamente mis hermanos y por llenar mi vida de alegría.

A los Amigos de Siempre: Jorge, Susana, Israel, Elena, Juan Carlos por ser parte sustancial de mi vida y por hermanar con mis otros yo.

A los amigos todos por nuestra profunda amistad. A Vicky y Edwin por ser simplemente geniales. A Aurea por su apoyo en toda ocasión y por ser una bellísima persona. A Arela por estar conmigo siempre, a pesar de

la distancia, y por su alegría. A Paula por su madurez y por ser mi “pequeña hermanita”. A Radita por ser una persona fuera de línea y por todos los recuerdos. A Marce por su carácter y sinceridad. A Ale por ser una amiga en toda la extensión de la palabra. A Daniel por ser simplemente él. A Mónica, Catus, Paloma Mayra y Tuquis por su amistad. A Leonor por ser una persona maravillosa y por su sensibilidad. A Adriana por la amistad. A Laura, Fernando y el Ing. Daniel Méndez por ser todos una familia amiga. A Isabel Aguilar por su valiosa amistad. A Roberto por vivir coherentemente con lo que piensa. A David por ser uno de los pocos que buscan la verdad y por su gran visión del mundo. A Balam por ser espacio y tiempo ilimitados.

A Beto por sus grandes amor, paciencia y comprensión y por sus palabras de aliento. A Ady por haber sido parte de mí, por todo el amor y la vida compartidos, y por enseñarme a andar con mis propios pasos.

A Andrés por estar pendiente siempre, por su gran ayuda en todo momento y por ser una persona muy especial para mí.

A mis amigos que han muerto y que me enseñaron a vivir.

A mis padres por amarme y enseñarme a amar lo que soy.

Al Programa de Becas PROBETEL por la beca otorgada durante la realización de esta tesis.

Finalmente quiero agradecer a la UNAM por moldear todo lo que soy y por las oportunidades que me ha ofrecido desde el primer día.

CONTENIDO

CONTENIDO.....	1
ÍNDICE DE TABLAS.....	2
ÍNDICE DE FIGURAS.....	3
RESUMEN.....	4
CAPÍTULO PRIMERO	
INTRODUCCIÓN.....	5
CAPÍTULO SEGUNDO	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	30
CAPÍTULO TERCERO	
RESULTADOS	35
CAPÍTULO CUARTO	
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	44
CONSIDERACIONES FINALES	55
BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA.....	56
APÉNDICE.....	65
ÍNDICE GENERAL.....	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla.	Pág.
<i>Tabla 1.</i> Composición molecular relativa ($[H_2] = 1$) de las atmósferas de los planetas exteriores.	11
<i>Tabla 2.</i> Principales componentes y su concentración en las atmósferas de los planetas terrestres.	14
<i>Tabla 3.</i> Algunos de los estudios realizados con arcillas	23
<i>Tabla 4.</i> Abundancia relativa de los principales isótopos de los elementos rubidio y potasio.	25
<i>Tabla 5.</i> Fuentes de radiación ionizante en la Tierra Primitiva	26
<i>Tabla 6.</i> Formación de ácidos policarboxílicos en experimentos, usando diferentes fuentes de energía.	28
<i>Tabla 7.</i> Productos obtenidos en la radiólisis del ácido succínico en solución acuosa a diferentes dosis.	36
<i>Tabla 8.</i> Productos formados por la radiólisis del ácido succínico en solución acuosa en presencia de Montmorillonita de sodio.	39
<i>Tabla 9.</i> Algunos de los ácidos carboxílicos identificados en los meteoritos de Murray y Murchinson	51
<i>Tabla 10.</i> Algunos organismos fermentativos y sus sustratos.	52

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁG
<i>Fig. 1. Un tetraedro y una lámina silicea.....</i>	17
<i>Fig. 2. Un octaedro y una hoja alumínica</i>	17
<i>Fig. 3. La estructura de laMontmorillonita.....</i>	18
<i>Fig. 4. Interacción complejo orgánico-catión-arcilla.....</i>	20
<i>Fig 5 Distintos acomodados que puede tener una molécula en el canal de la arcilla. ...</i>	21
<i>Fig. 6. Diagrama de flujo simplificado de los procedimientos experimentales.</i>	32
<i>Fig. 7. Descomposición del ácido succínico en función de la dosis.....</i>	35
<i>Fig. 8. Cromatograma de gases de los ésteres metílicos de los ácidos formados por la irradiación de ácido succínico</i>	36
<i>Fig. 9. Espectros de masa de algunos de los productos de la radiólisis del ácido succínico (por impacto electrónico)</i>	37
<i>Fig. 10. Cromatograma de gases de los ésteres metílicos de compuestos obtenidos por irradiación del ácido succínico en presencia de montmorillonita de sodio (0.7g).</i>	38
<i>Fig. 11. Formación del ácido 1,2,3,4-butanetetracarboxílico (dímero del succínico) en función de la dosis absorbida, se compara la producción entre sistemas con arcilla y sin arcilla.....</i>	39
<i>Fig. 12. Espectro de Infrarrojo de la montmorillonita de sodio.</i>	40
<i>Fig. 13. Espectro de Infrarrojo de la montmorillonita de sodio tratada con ácido succínico.....</i>	41
<i>Fig. 14. Espectro de Infrarrojo del ácido succínico.</i>	42
<i>Fig. 15. Producción de CO₂, por irradiación de ácido succínico, en presencia de montmorillonita de sodio... ..</i>	43

RESUMEN

“What we can expect to observe must be restricted by the conditions necessary for our presence as observers”

Brandon Carter

El origen de la vida constituye uno de los temas con mayor interés para el ser humano y también uno de los más controversiales, han sido muchas las teorías que se han propuesto para explicar la génesis de ese complejo estado de organización de la materia y la energía que llamamos *vida*.

En el campo científico, los estudios sobre el origen de la vida son relativamente recientes. Sin embargo, una de las hipótesis más brillantes para explicar el surgimiento de la vida fue propuesta por *Oparin-Hadane* en los años veinte, dicha teoría señala que una evolución de la materia, cuyo resultado fue la formación abiótica de compuestos orgánicos (*evolución química*), precedió al origen de la vida. Se ha propuesto que las superficies sólidas, particularmente las arcillas tuvieron un papel fundamental en los procesos prebióticos, jugando diferentes papeles en las reacciones químicas. La participación de la energía en este tipo de procesos es innegable, aunque se ha restado importancia a ciertas fuentes, entre ellas, la radiación.

En este trabajo se pretendía evaluar el efecto que tenía la presencia de una arcilla en la radiólisis del ácido succínico. Los resultados señalan que en los sistemas con y sin arcilla al aumentar la dosis de radiación se aumenta la descomposición del ácido succínico, y se producen otros ácidos carboxílicos, entre los que se encuentran dos con importancia biológica actual (el malónico y el cítrico); las diferencias entre ambos sistemas, son el número de compuestos que se forman y sus proporciones. Se ha observado que en el sistema sin arcilla la reacción principal que se lleva al cabo es la de dimerización, mientras que en presencia de la misma la descarboxilación es la reacción predominante. Lo anterior confiere a las arcillas un posible papel como directrices en las reacciones que se dieron en el periodo de evolución química.

CAPÍTULO PRIMERO

INTRODUCCIÓN

1.1. ASPECTOS HISTÓRICOS SOBRE EL TEMA DEL ORIGEN DE LA VIDA

El problema del origen de la vida, ha preocupado a la humanidad desde tiempos inmemoriales, pero es claro que el concepto que ahora tenemos respecto al mismo es diferente al que se tenía en sus orígenes; y esto es debido, fundamentalmente, a que las ideas y concepciones del hombre no son independientes, al contrario, se encuentran sujetas al devenir de la historia y de la cosmología que en ella se conforma, además de las distintas interpretaciones que surgen y se confrontan. Las dos principales corrientes que intentan explicar el origen de la vida y que se han mostrado como opuestas, hasta nuestros días, son el materialismo y el idealismo.

Las corrientes materialistas que tratan de explicar el origen de la vida se gestan ya en la antigua Grecia y son varios los filósofos que las defienden, para mencionar algunos podemos hablar de Tales de Mileto que aseveraba que el principio de las cosas, se encontraba en el agua, Anaxímenes, por su parte, pensaba que estaba en el aire y Pitágoras hallaba en el fuego el origen de todo. Pero estas corrientes materialistas resultan desplazadas por las idealistas, para estos pensadores representados por Platón y su discípulo Aristóteles de Estagira, el origen del hombre, en particular, y de la vida, en general, está sujeta a la voluntad de los dioses (Lazcano-Araujo, 1991).

Es de esta forma que la Filosofía Aristotélica domina los pensamientos científicos durante poco menos de dos mil años. De acuerdo con sus concepciones, la materia vegetal o animal, carecía *per se* de vida, ya que ésta sólo podía ser infundida por la sustancia vivificante o *anima*, también llamada *psique* que se alojaba en ella (Oparin, 1981). Esta idea fue mantenida, debido principalmente a que permitía el mantenimiento de los órdenes establecidos por los intereses de la época

La Generación Espontánea se convierte en la explicación única del origen de todos los seres vivos, de hecho, se cuenta con escritos de los siglos XVI y XVII, en

que se dan consejos para la obtención de los organismos deseados a partir de objetos inanimados (Oparin, 1924, en Bernal, 1967).

Hay algunos autores (Olea , 1981) que afirman que el problema histórico no se ve como tal sino hasta el siglo XVII, en que las ideas sobre la Generación Espontánea empiezan a ser tambaleadas por argumentos tan fuertes como violentos para la época, uno de los primeros en asestar los golpes iniciales para tal abrogación fue Francesco Redi.

En el siglo XIX surge el concepto de *Panspermia*, de acuerdo con el cual, la vida se originó en otros lugares del universo y fue traída por diversos vehículos a la Tierra. Aunque esta perspectiva lejos de ayudar al entendimiento del origen de la vida la complica, transportando el acontecimiento a otros lugares, Raulin- Cerceau et al., (1998) ha señalado que el concepto de Panspermia ha evolucionado, pero en otro sentido, en el campo de la Bioastronomía, que ha logrado brindar la oportunidad de entender a la vida como un fenómeno esencialmente universal.

Louis Pasteur, el genial científico francés del siglo XIX es el primero en establecer de manera radical la descalificación de la *Generación Espontánea*, al realizar sus clásicos experimentos con matraces de cuello de cisne (Haldane, 1929, en Bernal, 1967), con ellos se derogaba de manera definitiva dicha teoría.

Otros importantes científicos del siglo XIX tuvieron sorprendentes ideas sobre el origen de la vida, entre ellos figura, en primer lugar Charles Darwin, que postula la existencia de un estanque tibio lleno de sales y otros buenos ingredientes, que posteriormente será conocido bajo el calificativo de “sopa primitiva”. Ernest Häkel , por su parte, asevera que no existen diferencias sustanciales entre la materia viva y la no viva, lo que representa una fuerte controversia ya que entonces se creía que solo la materia viva era capaz de engendrar vida, y que la naturaleza propia de lo animado y lo inanimado eran esencialmente distinta. Es Friederich Role el más audaz de todos al afirmar, en 1863, que la vida se originó de lo inanimado (Luisi, 1998).

Sin embargo, el estudio del origen de la vida como una rama de la ciencia surge hasta principios de este siglo, cuando, en la década de los veinte, de manera independiente, Oparin (1924) y Haldane (1929) proponen un modelo de evolución que puede ser entendido a través de procesos físicos y químicos. De acuerdo con estos dos autores, el proceso de evolución biológica fue precedido por un proceso de evolución química.

En 1953 Miller despusa los estudios en el terreno experimental (Deamer y Fleishaker, 1994) y es desde ese momento que las investigaciones en el campo se han diversificado. Los estudios sobre el origen de la vida han seguido distintos enfoques, pero todos ellos encaminados a entender los procesos que dieron lugar a ese complicado fenómeno que llamamos vida.

Habría que mencionar que no obstante existen muchas definiciones de vida, cada una de ellas tuvo un origen de acuerdo a las aplicaciones que iba a dársele y está, por tanto, restringida en sus alcances (Luisi, 1998). No obstante, para nosotros, baste decir que la vida es un estado de la materia, resultado del incremento en complejidad y organización de la misma.

1.2. EVOLUCIÓN QUÍMICA

Aunque nuestro conocimiento en los estudios de Evolución Química es muy amplio, hay que recordar en todo momento que las condiciones prebióticas son inferidas a partir de la interpretación que se hace actualmente, lo que genera una gran cantidad de explicaciones, que pueden considerarse como posibles, pero jamás como definitivas o dogmáticas.

La hipótesis Oparin - Haldane, señala que la vida se originó por medio de la síntesis abiótica y la consecuente acumulación de compuestos orgánicos, a través de una serie de procesos físicos y químicos, conocidos en conjunto como *Evolución Química*. En un sentido más práctico puede decirse que la Evolución Química es la química de la formación y organización de compuestos bio-orgánicos bajo condiciones que se supone son geológicas y astronómicamente primitivas (Negrón-Mendoza y Albarrán, 1993).

Aunque aparentemente la Evolución Química es un proceso perfectamente definido en concepto, la dificultad se encuentra cuando se pretende ubicarla en el espacio y tiempo real; pues se presenta poco tiempo después del enfriamiento de la Tierra, cuando la superficie de la Tierra se hace lo suficientemente hospitalaria como para permitir la síntesis de moléculas orgánicas (Draganič y Draganič, 1978) y llega hasta la aparición de los primeros, o el primer sistema vivo; ambos son acontecimientos difíciles de delimitar de manera contundente, ya sea porque no se

tienen los elementos técnicos, ya sea porque no se cuenta con el registro fósil necesario (destruido por los procesos geofísicos propios del planeta).

1.2.1. Cronología de la Evolución Química

Los estudios indican que el Sistema Solar se originó hace unos 4500 o 4600 millones de años (Could, 1977; Lazcano, *et al.*, 1983; Trimble, 1997). Mientras que los registros más antiguos de organismos fósiles, parecidos a las actuales cianobacterias, indican que la vida existió como tal desde hace unos 3300 - 3500 millones de años (Schopf, y Packer, 1987). Esto deja unos cuantos millones de años para que la vida evolucionara, a partir de la llamada sopa primitiva, a un mundo de ARN y finalmente al conocido mundo que involucra al ADN y las proteínas (Lazcano y Miller, 1994).

Oparin y Haldane, los pioneros en el campo, sugirieron que el proceso, descrito con anterioridad, tomó varios millones de años, sin embargo, recientemente Lazcano y Miller (1994) han propuesto que las reacciones que probablemente condujeron esta ruta son rápidas (vistas en escala geológica), por lo que proponen que el origen y la evolución temprana de la vida no habría tomado mucho más de 10 millones de años.

Ahora bien, el proceso del origen de la vida pudo haber sido un acontecimiento único, es decir, pudo haberse generado una sola vez y evolucionar hasta llegar a ser como lo conocemos en estos momentos; o bien pudo haber sido recurrente, surgiendo en varias ocasiones, pero pudo también haber sido eliminado por diversas causas, resultando solo exitosa su última aparición.

Aunque las dos opciones son posibles, es la última la que se perfila como la más plausible. De hecho, la Tierra debió haber sufrido, en su historia pasada, eventos traumáticos similares a los que se presentaron en sus planetas vecinos. Y es precisamente de las observaciones hechas en este sentido que se ha pensado que la Tierra debió haber sufrido un bombardeo de cometas, meteoros y planetesimales¹, similar al que originó los cráteres en la Luna, durante el mismo período, es decir, entre 4.4×10^9 y 3.8×10^9 años (Sleep, *et al.*, 1989). Estos impactos fueron incluso capaces de extinguir las formas de vida existentes, evitando su aparición en forma continua, al provocar cambios radicales en el ambiente global (Maher y Stevenson, 1988). Es decir, que los impactos fueron capaces de evitar el origen de la vida, desde la acreción² de la Tierra hasta hace unos 3500 millones de años, en que la tasa de bombardeo alcanzó su valor actual (Maher y Stevenson, 1988; Sleep, *et al.*, 1989).

Inclusive, los impactos pudieron haber tenido efectos benéficos, siendo una fuente importante de volátiles (como CO, CO₂, etc.) para la recién formada Tierra (Chyba y Sagan, 1992). Y no solo para la atmósfera, pues se ha propuesto que muchos de estos impactos trajeron consigo gran cantidad de moléculas importantes para el surgimiento de la vida en el planeta (Greenberg y Mendoza-Gómez, 1992; Oró *et al.*, 1992).

1.3. ATMÓSFERA PRIMITIVA

Para explicar el origen de la vida de una forma integral sería idealmente necesario conocer, todos y cada uno de los factores que condicionaron su aparición, aunque esto se nos manifiesta aún como difícil de conseguir.

En la Tierra Primitiva, el papel que jugaron la hidrosfera, la litosfera, la atmósfera y sus interacciones son puntos medulares para el desarrollo de los procesos de Evolución Química (Could, 1977). Además como Vega-Arreguín (1998) afirma, la composición de la atmósfera fue decisiva, no solo para la Evolución Química, sino para el desarrollo de las teorías modernas que sobre ella versan.

¹ Los planetesimales son materiales sólidos condensados a partir de la nebulosa solar.

² Proceso mediante el cual hay una acumulación de materia que procede del exterior.

Ahora sabemos que la atmósfera en la que se dieron las reacciones que condujeron a la aparición de la vida fue de un carácter *secundario*, pero esto no siempre fue así.

En 1929 la joven astrónoma inglesa Cecilia Payne descubre que los elementos más abundantes en el Universo son el hidrógeno y el helio (Trimble, 1997). Si estos son los elementos más comunes, es fácil suponer que la nebulosa solar primordial fue también rica en ellos y, por tanto, que la atmósfera de los planetas que se formaron por la condensación también lo fue; pudiendo encontrarlos puros o combinados con otros elementos, formando otros compuestos, por ejemplo, metano (CH_4), amoníaco (NH_3), agua (H_2O), ácido sulfhídrico (H_2S), etc. (Owen, 1985). Este tipo de atmósfera es llamada *primaria*, por consistir de los gases capturados de la nebulosa solar primordial al tiempo de formación del planeta.

Este tipo de argumentos constituye las bases para las suposiciones hechas por Miller y Urey (1959). En su modelo, la atmósfera de la Tierra Primitiva debió haber poseído un carácter reductor, conteniendo grandes cantidades de hidrógeno (H_2), metano, amoníaco y agua, y pequeñas de monóxido (CO) y dióxido de carbono (CO_2). Lo más importante es que con estas condiciones lograron sintetizar algunos aminoácidos, que como es bien sabido, son indispensables para la existencia de la vida como la conocemos. Después de ellos fueron muchos los científicos que experimentaron y llegaron a la conclusión de que para la síntesis de aminoácidos es necesaria la presencia de una atmósfera reductora (Lewis y Prinn, 1984). De hecho, para la síntesis efectiva, en términos de productos obtenidos y de rendimiento, las atmósferas reductoras son las que se muestran más favorecedoras (Chang, 1994).

Pero ya antes, Groth y Suess (1938) de acuerdo a ciertos datos, principalmente los obtenidos de la composición de la corteza terrestre y las exhalaciones volcánicas, pensaron que la Tierra Primitiva carecía de oxígeno libre y que los principales constituyentes debieron haber sido el H_2O y el CO_2 .

De acuerdo con varios autores (Could, 1977; Walker, 1977; Pinto *et al.*, 1980; Levine, *et al.*, 1982; Owen, 1985) la atmósfera de la Tierra Primitiva debió haber estado constituida principalmente CO_2 , N_2 y H_2O , que es conocida como una *atmósfera neutra o ligeramente reductora*.

1.3.1. Origen de la Atmósfera Secundaria

De hecho, la atmósfera primaria existió en todos los planetas del Sistema Solar, solo que las condiciones propias de cada uno hicieron que ésta permaneciera o bien fuera disipada.

En los gigantes planetas exteriores como Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno, el H_2 no pudo escapar debido al campo gravitacional generado por cada planeta, lo que hace que aún sus atmósferas sean altamente reductoras, veáse la Tabla 1 (Owen, 1985; Miller y Urey, 1959). Mientras que en los planetas interiores, los gradientes de temperatura generados en la nebulosa solar aunados a la condensación diferencial permitieron que se diera el acrecimiento de partículas sólidas (Lewis y Prinn, 1984). Esto ocurrió debido a que, cuando la nebulosa solar comenzó a acumular material en el centro (donde se formaría el protosol) en el resto se formaron cúmulos de granos de polvo. Pero una vez que el Sol, comenzó a emitir energía termonuclear, empujó hacia las partes externas el material más ligero (H y He), del que se compusieron los planetas exteriores (Lazcano-Araujo, 1991).

Tabla 1 Composición molecular relativa ($[H_2]=1$) de las atmósferas de los planetas exteriores *

Componente	Júpiter	Saturno	Urano	Neptuno
Hidrógeno (H_2)	1	1	1	1
Metano (CH_4)	1.4×10^{-3}	10^{-3}	0.03	0.04
Amoniaco (NH_3)	2×10^{-4}	2×10^{-5}	-	-
Agua (H_2O)	10^{-6}	-	-	-
Fosfina (PH_3)	4×10^{-7}	3×10^{-6}	-	-
Monóxido de Carbono (CO)	3×10^{-9}	trazas	$< 2 \times 10^{-4}$	-
Ácido Cianhídrico (HCN)	2×10^{-9}	$< 7 \times 10^{-9}$	-	-

*Modificada de Owen (1985).

La atmósfera primaria que acompañaba a la Tierra en su formación fue disipada muy temprano, poco después de la acreción. (Walker, 1977; Walker, 1985); Lewis (1984) propone unos 100 millones de años como límite. Esto fue inferido suponiendo que la Tierra poseía aproximadamente su masa actual, lo que implicaría que pudo haber atraído una atmósfera de gases nebulares de tamaño substancial; la relativa carencia de gases (como helio, neón, argón, kriptón, xenón) en la atmósfera actual, comparada con sus abundancias conocidas en el resto del espacio sugiere que fueron perdidos en algún momento (Could, 1977; Walker, 1977), además de que no se conoce algún mecanismo específico para su escape (Walker, 1977).

El hidrógeno de esta atmósfera inicial fue liberado al espacio, se sabe que los cuerpos pequeños como la Tierra pierden hidrógeno rápidamente (Owen, 1985); mientras que los compuestos como CH_4 y NH_3 se piensa que tuvieron una vida media de solo 10^3 - 10^6 años (Mc Goven, 1969 en Lewis y Prinn, 1984) ya que son especies destruidas principalmente por fotólisis (Levine, et al., 1982).

La atmósfera prebiótica tuvo pues un origen secundario, resultado del desgasamiento³ del material rocoso del cual se formó la Tierra (Owen, 1985; Walker, 1977) y por contribuciones de gases volcánicos (Could, 1977). El desgasamiento pudo haberse llevado a cabo por el calentamiento producido durante la acrecimiento o por la producción de energía por decaimiento de elementos radiactivos (Owen, 1985).

1.3.2. Cambios en la Atmósfera Primitiva

Al escaparse el elemento más abundante de la nebulosa solar (el hidrógeno), el resto de los compuestos dominantes pasaron a formar parte esencial de la atmósfera. Pero la dinámica de esta atmósfera y las características propias de cada elemento o compuesto determinaron su comportamiento. Se ha propuesto incluso que la atmósfera primordial debió haber sido disipada por un gran impacto al final del periodo de principal acrecimiento (Hartmann, et al., 1986 en Kasting, 1993 a)

En primer lugar, se suponía que los compuestos más significativos de esta atmósfera serían aquellos en los que el hidrógeno, el elemento más numeroso del universo, tuviera participación, (Levine, et al., 1982), sin embargo, particularmente, se ha comprobado que la vida media de CH_4 y del NH_3 es muy corta debido, principalmente a las reacciones fotolíticas que se presentan en la atmósfera

³ El desgasamiento se refiere a la liberación de los gases contenidos en los planetesimales.

(Ponnamperuma, y Molton, 1981; Owen, et al., 1979; Bada, et al., 1994; Levine, et al., 1982) lo que implica que en el tiempo en que la vida surgió la atmósfera no debía poseer cantidades significativas de ninguno de estos compuestos(Kasting, 1993 b).

Ahora bien, es necesario apuntar aquí un rasgo particular. Cuando se descubrió que de acuerdo con las teorías de evolución estelar, el Sol, tuvo una luminosidad aproximada del 80- 70 % de la actual (Sagan y Mullen, 1972; Owen, et al., 1979; Canuto, et al., 1983; Gough, 1981 en Gautier, 1992; Kasting, 1993 b; Bada, et al., 1994). Lo importante es reconocer que esta disminución debió haber causado serios problemas en el clima de la Tierra, pues ello representaría un congelamiento de los océanos que sin embargo no se reconoce en los registros fósiles, pues se encuentran rastros de microorganismos contemporáneos al tiempo en que debió presentarse el congelamiento, además de la presencia innegable de rastros de desecación y huellas de oleaje fechadas hace 3.2 millones de años (Sagan y Mullen, 1972). Mejor aún, existen evidencias de rocas sedimentarias antiguas encontradas en la formación de Isua (Schidlowksi, et al. , 1979). Una respuesta surge cuando se toma en cuenta la concentración de los llamados *gases de invernadero*⁴. Otra posibilidad es que el Sol haya emitido mayor radiación UV que la que actualmente emite (Canuto, et al., 1983).

Por lo tanto, el congelamiento de los océanos pudo o no haber ocurrido. En el caso afirmativo, pudiera haber afectado sólo a la parte superficial, unos 300 ± 100 m (Bada, et al. , 1994). Pero si se considera que una cantidad razonable de gases pudo actuar como aislante para evitar que la energía calorífica escapara, entonces el congelamiento no debió producirse.

Se han propuesto varios compuestos que pudieron realizar esta función, entre ellos el NH₃, que como ya se dijo es fácilmente degradado, aunque en presencia de otros compuestos (como los derivados de azufre) que funcionaran como escudo, su permanencia en la atmósfera pudiera haber aumentado (Kasting, 1993). Pero el más aceptable de todos es el CO₂, no solo por las propiedades conocidas, sino porque a través de varias reacciones puede regenerarse. Por otra parte, se piensa que las contribuciones de CO₂ y CO por impactos, debieron haber sido muy importantes (Kasting, 1990). La disminución paulatina de CO₂ se dio por la formación de depósitos de carbonatos en los continentes principalmente (Kasting, 1993).

Otro argumento fuerte es el que se extrae al comparar las atmósferas de Venus y Marte con las de la Tierra, ya que en estos planetas, el contenido de CO₂ es muy

⁴ Los gases de invernadero son aquellos cuya presencia en la atmósfera evita el escape de calor hacia el espacio, ocasionando un calentamiento global; entre ellos se encuentran el CO₂ y el CO.

importante (Tabla 2). Esto sería normal completamente y es la atmósfera que se esperaría después de la pérdida de H₂ al espacio, pero en la Tierra el contenido de CO₂ se redujo, debido a que su temperatura permitió la existencia y permanencia de agua líquida, en los pasados 4 x 10⁹ años, y esto facilitó la fijación del CO₂ atmosférico, basado principalmente en el ciclo geoquímico de los carbonatos. (Mason, 1992; Gautier, 1992). Walker (1985) menciona que en los primeros momentos de su existencia Tierra no poseía las grandes masas continentales que son las que actualmente representan los mayores reservorios de carbono del planeta⁵, pero que al ir creciendo los continentes se presentó una remoción significativa del carbono (encontrado en estado oxidado) que entonces se hallaba contenido en la atmósfera o en los océanos. El movimiento de las placas tectónicas es además un mecanismo eficiente para la recirculación del CO₂ atmosférico.

Tabla 2. Principales componentes y su concentración en las atmósferas de los planetas terrestres. *

Constituyente (%)	Venus	Tierra	Marte
CO ₂	96.5	0.08	95.3
N ₂	3.5	78	2.7
O ₂	0.003	21	0.13
H ₂ O	<0.05	~0.2	~0.03
Ar	0.003	0.9	1.6

*Modificada de Mason, 1992.

El incremento de oxígeno en la atmósfera, hace unos 2 millones de años, se ha explicado como resultado principalmente de la actividad fotosintética y de la subducción de carbono orgánico (Kasting, 1993 b), también se sostiene que el incremento en oxígeno hace 2.4-1.7 millones de años pudo haber disparado la radiación gigantesca de biota⁶ durante el Cámbrico. La destrucción del oxígeno se llevó a cabo por su fotólisis y por la reacción con hidrógeno molecular, producto de las emanaciones volcánicas (Levine *et al.*, 1982).

⁵ En los continentes se encuentran contenidos aproximadamente 9 x 10²² g de C.

⁶ Biota se refiere a la totalidad de organismos vivos que pueblan la Tierra.

1.4. LOS OCÉANOS PRIMITIVOS

La hidrosfera de la Tierra Primitiva, tuvo sin duda un papel fundamental en el surgimiento de la vida sobre la Tierra. En especial como el lugar en que los compuestos orgánicos más complejos difundieron, formando la llamada *sopa orgánica* (Negrón-Mendoza, et al., 1992 a) o si se considera que es en este medio en donde se llevan a cabo las reacciones que dieron lugar a la formación de las moléculas bio-orgánicas (Oparin, 1936 en Gautier, 1992; Oparin 1981),

La formación de los océanos se presenta casi al mismo tiempo que la del planeta (Kasting, 1993 a), lo cual se corrobora por la presencia de rocas sedimentarias muy antiguas (Sagan y Mullen, 1972; Schidlowski, et al., 1979).

Poco después de que terminó el periodo de crecimiento del planeta, los bombardeos continuos generaron una atmósfera de vapor altamente densa, que al cambiar la temperatura, permitió que el agua dispersa, en forma de vapor se condensara y formara los océanos (Kasting, 1993 b), cuya masa se acumuló en el periodo comprendido entre 4.4 y 3.9 millones de años (Chang, 1994).

Aún no se sabe a ciencia cierta el pH que debieron haber tenido los océanos, pero es bien claro que ello depende de las condiciones que se tuvieron tanto en la atmósfera, como en la litósfera. En cuanto a la temperatura, ésta debió ser de 80-100°C, antes de 3900 millones de años, y de 30-50°C hace 3500 millones de años (Lowe, 1994).

Finalmente, durante el periodo de bombardeo intenso, los océanos pudieron haber sido evaporados completamente, generando una esterilización total del planeta (Chyba, 1992; Chyba y Sagan, 1992), aunque cuando el bombardeo no fue tan violento, es posible que solo se hubiera evaporado la parte fótica⁷ de los mismos (Chyba y Sagan, 1992).

1.5. LAS ARCILLAS Y SU PAPEL EN EL ORIGEN DE LA VIDA

El problema del origen de la vida había sido abordado desde muy diversas perspectivas, hasta que J. D. Bernal propuso que las arcillas podrían haber servido,

⁷ La zona fótica de un océano es la profundidad máxima en que hay penetración de luz, y corresponde a los primeros 100 m.

en la interfase formada por la hidrosfera y la litosfera, como sitios de concentración y de catálisis de diferentes reacciones además de brindar un sitio de resguardo a las moléculas para evitar su degradación debido a la energía generada por las fuentes de radiación (Ponnamperuma, et al., 1982).

Se sabe que las superficies sólidas debieron de tener una buena contribución en la auto-organización de monómeros, siendo los más importantes las *arcillas* y esto es provocado por su amplia distribución en el tiempo geológico y el espacio, además de la gran afinidad, que poseen por los compuestos orgánicos (Ponnamperuma, et al.), 1982).

Ahora bien, las arcillas han sido definidas de acuerdo a varios criterios, uno de los más antiguos es el que se daba en el siglo XIX, en esta época se las definía como el material geológico cuyos diámetros eran menores a $2\mu\text{m}$, es decir, que estaban por debajo del límite microscópico (Velde, 1992).

Domínguez y Schifter (1992) definen a las arcillas como minerales formados hace millones de años de manera natural. Particularmente se refieren a ellas como silicoaluminatos hidratados, y están constituidos por ende de silicio, aluminio, oxígeno e hidrógeno.

Otros autores (van Olphen, 1977; Bailey, 1992 en Cains-Smith y Hartman, 1992) han definido a las arcillas como minerales pertenecientes al grupo de los filosilicatos.

1.5.1. Estructura de las Arcillas

Las arcillas están compuestas, de manera general, de dos estructuras básicas una lámina de tetraedros (silicatos) y otra de octaedros (aluminatos) (Laszlo, 1987; Swartzen-Allen y Matijević, 1974 en Negrón-Mendoza, et al., 1996).

Los *silicatos* se construyen por unidades de tetraedros en los que un átomo de silicio se encuentra en el centro, mientras que los vértices son ocupados por cuatro átomos de oxígeno (van Olphen, 1977; Domínguez y Schifter, 1992; Velde, 1992). Esta estructura se representa en la Figura 1. Debido a las diferentes propiedades de valencia de estos dos átomos, el silicio del centro queda sin capacidad para formar

enlaces con otros átomos, mientras que tres de los oxígenos de los extremos pueden ser compartidos, y formar de esta manera la capa tetraédrica, de silicatos o sílicea

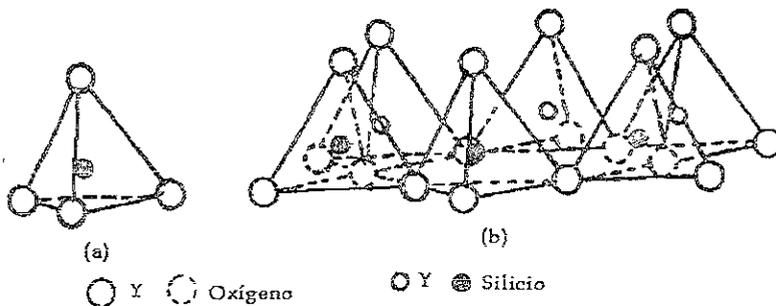


Fig. 1 Un tetraedro y una lámina silícea.

Los octaedros se forman al coordinarse un átomo de aluminio o magnesio, con seis átomos de oxígeno o bien con seis grupos hidroxilo, la unión de varias de estas unidades genera la lámina de octaedros, conocida también como capa *aluminica* (o de gibsita), o bien la magnésica (o de brusita) que se mencionó anteriormente (Figura 2).

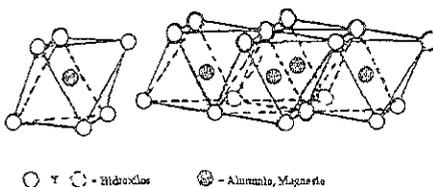


Fig. 2. Un octaedro y una hoja aluminica.

El cuarto oxígeno de los tetraedros, que ha quedado sin formar enlace alguno puede ser compartido con la hoja octaédrica (van Oiphen, 1977), lo que puede realizarse entre una hoja aluminica y otra silícea, originando los minerales 1:1 (como en el caso de la Kaolinita) o bien, una hoja de alúmina puede compartir átomos de oxígeno con dos de sílica, en este caso se denominan arcillas 2:1 como la Montmorillonita.

Se habla de una *capa* cuando se tiene la combinación de una hoja octaédrica con una o dos tetraédricas. Mientras que al total integrado por una capa más un canal interlamina se le llama *unidad estructural* (van Olphen, 1977).

1.5.1.1. Estructura de la Montmorillonita

En la estructura de la Montmorillonita (Figura 3) puede haber una sustitución en la lámina octaédrica de aluminio por otros cationes, entre ellos el magnesio o el hierro; o bien un reemplazo parcial del silicio por un aluminio en la lámina tetraédrica, aunque éste cambio es menos frecuente que el primero.

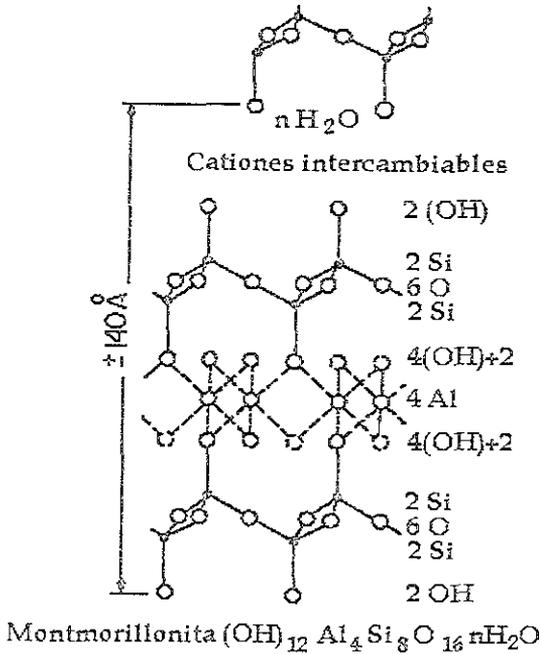


Fig. 3. La estructura de la Montmorillonita (2:1)

1.5.2. Algunas propiedades de las arcillas

El que las arcillas hayan sido consideradas como elementos fundamentales en el estudio del origen de la vida no es de ninguna forma un acontecimiento fortuito, por el contrario, es resultado de estudios amplísimos - que aun ahora se realizan - y que llevaron a un abundante conocimiento de las propiedades tanto físicas como químicas de las mismas. A continuación se mencionan algunas de las características más conspicuas, con el fin de entender mejor el papel que dichos minerales jugaron en el ambiente prebiótico.

1.5.2.1. Cargas en las Arcillas

Las arcillas presentan, cargas en su estructura; a pH mayor que 2 las partículas arcillosas presentan una carga negativa neta en el espacio entre las capas de sílica. La carga negativa puede producirse por diferentes causas, puede darse como resultado de una sustitución isomórfica, por enlaces rotos, por imperfecciones en la red o bien por exposición de grupos hidroxilo (Rao, et al., 1980; Negrón-Mendoza, et al., 1996).

A pH neutros o ácidos los bordes de las arcillas se encuentran cargados positivamente, aún a pH menor que 7- 8. La diferencia de cargas en la estructura de las arcillas genera una heterogeneidad de superficie (Rao, et al., 1980) responsable de muchas de las cualidades que se mencionan a continuación.

1.5.2.2. Hidratación de las arcillas

Algunas arcillas presentan una cualidad muy importante, conocida como hidratación, fenómeno que se observa macroscópicamente como un hinchamiento de las partículas arcillosas (Rao, et al., 1980). La hidratación se presenta en las arcillas cuyas láminas no están unidas por puentes de hidrógeno y que se separan fácilmente, como en el caso de la Montmorillonita.

Cuando la arcilla se encuentra en su estado normal posee cationes en la región interlaminar, pero al interactuar con los dipolos de agua, los últimos tienden a unirse preferencialmente a los primeros, al ocurrir ésto, las fuerzas de atracción entre las moléculas de agua aumentan generando toda una red de hidratación que ocasiona una expansión del canal interlaminar que puede llegar hasta quince veces la distancia original. Si la acción del agua continúa, las láminas pueden, inclusive, separarse y llegar al equilibrio cuando las cargas negativas - de la superficie de la arcilla - se

unen a las cargas positivas - de los extremos - originando una disposición de “castillos de naipes” en la que las moléculas de agua pueden entrar y salir con toda libertad (Domínguez y Schifter, 1992).

1.5.2.3. Adsorción

La adsorción es una de las propiedades fundamentales de las arcillas, y ésta se refiere a la acumulación de una sustancia en la frontera que se forma entre dos fases. Para que ésta se presente, es necesaria la acción de enlaces por puentes de hidrógeno, interacciones ion-dipolo, y fuerzas de van der Waals (Negrón-Mendoza, *et al.*, 1996). La adsorción en las arcillas se da fundamentalmente por un intercambio de iones (Lailach, *et al.*, 1968), por lo que las arcillas al poseer un exceso de carga funcionan como un intercambiador natural de iones y de este modo favorecen la adsorción. En la naturaleza, los iones más abundantes son el sodio (Na^+), magnesio (Mg^{2+}), calcio (Ca^{2+}) y potasio (K^+) (Emsley, 1990) además de cationes básicos como $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y]_n^{m+}$ o bien $[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y]_n^{m+}$ (Negrón-Mendoza, *et al.*, 1992 a) y son precisamente estos iones los que se localizan en el canal de las arcillas.

La adsorción se debe principalmente a que, las arcillas en la capa de oxígeno presentan una carga mayor que 0.2, pero menor que 0.6 (por $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) sin embargo, esta carga no se encuentra bien localizada, al contrario, no existe una zona de alta densidad de carga en un punto determinado, ello provoca que se dé una interacción química fuerte, reflejada por la incorporación de iones entre las capas de ciertas arcillas. Estos cationes satisfacen la deficiencia de carga, pero cuando las moléculas orgánicas se ponen en contacto con la arcilla éstas compiten con aquellos por el sitio interlaminar. Cuando la proporción favorece a las moléculas son éstas las que se incorporan a los sitios, pero pueden no desplazarlos y formar asociaciones con ellos, originando una interacción de tipo *complejo orgánico-cación-arcilla* (Velde, 1992), en esta interacción las moléculas orgánicas también compiten con las moléculas de agua del canal. (Figura 4).

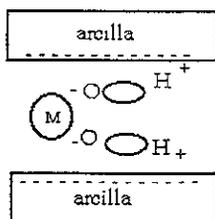


Fig. 4. Interacción compleja orgánico-cación-arcilla. (M) Molécula orgánica.

Pero las moléculas orgánicas pueden incorporarse directamente a las láminas sin que participen los cationes interlaminares (Figura 5), es decir, la interacción es en este caso *orgánico-arcillosa*. Cuando se unen cadenas alifáticas, éstas pueden acomodarse de múltiples formas respecto a las láminas, desde casi perpendiculares a ellas hasta paralelas. El acomodo depende de varios factores, entre ellos en tipo de arcilla, y la carga y tamaño de la molécula a adsorber (Veldé, 1992; Domínguez y Schifter, 1992).

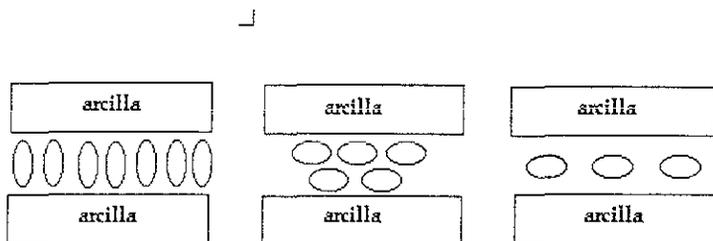


Fig. 5. Que muestra los distintos acomodos que puede tener una molécula en el canal de la arcilla

La adsorción es un fenómeno muy complejo y depende de la naturaleza de la molécula que va a adsorberse, de su forma (Greenland, *et al.*, 1962 *en* Rao, *et al.*, 1980) y su concentración, del pH total de la solución, de la existencia de metales en la posición intercambiable, de los fenómenos de coadsorción, del tipo de arcilla, de los metales asociados y del número de moléculas de agua presentes (Negrón-Mendoza, *et al.*, 1996).

15.2.4. Catálisis

Las arcillas como catalizadores tienen una importante función, no solo en los estudios de Química Prebiótica, sino en la industria. Para entender cómo es que son capaces de intervenir en varias reacciones químicas, es necesario hablar de sus características como ácidos.

La actividad como ácido de una arcilla depende de su capacidad para funcionar como donador de protones (ácido de Brønsted-Lowry) o como aceptor de electrones (ácido de Lewis). Esta funcionalidad depende a su vez de otros factores, entre ellos del catión presente en el canal interlaminares. Esto es debido a que el poder de polarización de los cationes influye en la disociación de las moléculas de agua, y por tanto en la acidez. Otro factor importante es el grado de hidratación de la arcilla

pues para que los sitios de Lewis se encuentren disponibles es necesario remover el agua. Finalmente, de la naturaleza y origen de la carga negativa.

El papel de los cationes metálicos es fundamental en la acidez de las arcillas pues Solomon (1968) estableció que los sitios de ácidos de Lewis pueden formarse cuando se exponen los cationes metálicos estructurales. Por otro lado, los cationes metálicos intercambiables pueden tener la misma función si son capaces de aceptar electrones (Pinnavia y Mortland, 1986).

A su vez, los protones que se encuentran en los sitios de intercambio dan a las arcillas la propiedad de ácidos tipo Brønsted-Lowry (Negrón-Mendoza, *et al.*, 1996).

Dos propiedades más son las que hacen de las arcillas catalizadores importantes, ambas se refieren a la enorme área superficial que presentan, una interna y otra externa. Las propiedades de superficie externa comprenden la actividad química de las superficies o de los extremos rotos en los cristales, y la más importante se debe a una carga negativa no balanceada - de los iones de aluminio - en la estructura. Las propiedades de superficie interna se dan en la región del canal interlamilar y se presentan cuando no hay un completo balance de cargas por intercambio de iones originada por sustituciones isomórficas (Velde, 1992).

De manera general, puede decirse que la transferencia de cargas entre especies adsorbidas y cualquier catión polivalente intercambiable o / y un catión estructural reducido u oxidado puede explicar los efectos catalíticos de las arcillas (Rao, *et al.*, 1980).

Muchas de las enzimas conocidas están integradas por un grupo proteico, un cofactor y varios tipos de cationes, por ejemplo metales de transición, por lo que Pinnavia y Mortland (1986) sugieren que las arcilla pudieron integrarse junto con cationes metálicos y moléculas orgánicas simples para cumplir con las funciones de catalizadores, que serían importantísimos para la Química Prebiótica. Odom, *et al.*, (1979) incluso han sugerido que las arcillas son las especies inorgánicas con actividad catalítica más cercana a la altamente específica que muestran las enzimas.

1.5.3. Las arcillas en estudios de Química Prebiótica

Existe un gran número de trabajos que intentan mostrar el papel que las arcillas tuvieron en los procesos de Evolución Química y de hecho, algunos autores (Rao, *et al.*, 1980; Ponnampurna, *et al.*, 1982) han realizado varias revisiones bibliográficas al respecto. En la Tabla 3 se resumen estos estudios .

Las arcillas han sido utilizadas en numerosos estudios de Evolución Química; de ellos se desprende que las arcillas han demostrado servir como lugares óptimos para la síntesis o descomposición (Negrón-Mendoza, *et al.*, 1996; Mosqueira, *et al.*, 1996) de algunos compuestos, como excelentes sitios de adsorción para otros, además de potenciar la polimerización de ciertas moléculas cuando se las pone en contacto con ellas. Sin embargo, aún no se conocen con detalle los pasos que se presentan en cada uno de dichos fenómenos. Las arcillas más usadas en este tipo de estudios son la Montmorillonita y la Kaolinita (Negrón-Mendoza, *et al.*, 1992 a), incluso se ha sugerido que esto se debe a que tienen una estructura que permite que la catálisis se lleve al cabo fácilmente (Serrato-Díaz, 1996)

Tabla 3. Algunos de los estudios realizados con arcillas .

Arcilla	Reactantes	Tipo de estudio	Productos y/o comentarios	Referencia
Montmorillonita	H ₂ , CO, NH ₃	Síntesis en presencia de arcillas (α)	asp, glu, ser, gly, ala, leu, lyc, arg thr, ser	Yoshino, <i>et al.</i> , 1971.
Kaolinita	HCHO, CH ₃ CHO, poliglicina	Síntesis (α)		Akabori, 1956.
Kaolinita	Paraformaldehído y H ₂ O	Síntesis (β)	carbohidratos	Harvey, <i>et al.</i> , 1972.
Montmorillonita	Alanina, urea	Síntesis (β)	Nucleótidos (uracilo y timina)	Chittenden y Schwartz, 1976.
Kaolinita	CO ₂ , NH ₄ OH, H ₂ O	Síntesis (β)	Citosina, uracilo y ácido cianúrico	Harvey <i>et al.</i> , 1971
Montmorillonita. Silicatos	ATP, ADP o AMP	Adsorción (α)	La cantidad no adsorbida de AMP mucho mayor que la no adsorbida de ATP	Graf y Lagaly, 1980
Montmorillonita de sodio	Mezcla racémica de aminoácidos	Adsorción (α)	No hay adsorción preferencial por ninguno de los enantiómeros	Friebele, <i>et al.</i> , 1981
Montmorillonita de sodio	Adenina y Poli A	Adsorción (π)	Adenina adsorbida en el canal interlamilar, el Poli A en los bordes de las arcillas.	Serrato, 1996.
Monmorillonita	Aminoacil adenilatos	Formación de material polimérico (α)	Poliglicina	Akabori, 1955.
Kaolinita	Ácido aspártico	Formación de material polimérico (α)	Polímeros	Degens, <i>et al.</i> , 1970.
Montmorillonita	Ácido acético	Efecto de la radiación en el ácido acético adsorbido (σ)	La arcilla potencia la descarboxilación del ácido.	Ramos-Bernal y Negrón-Mendoza, 1992

(α) Modificado de Negrón-Mendoza, *et al.*, 1996. (β) Modificado de Rao, *et al.*, 1980. Tomado de: (π) Serrato, 1996; (σ) Ramos-Bernal y Negrón-Mendoza, 1992.

1.6. LA RADIACIÓN COMO FUENTE DE ENERGÍA EN LA TIERRA PRIMITIVA

Para que la síntesis de moléculas orgánicas se lleve al cabo, es indispensable tener una combinación de materia y energía capaz de potenciar el proceso.

Las fuentes típicamente consideradas como viables en la Tierra Primitiva son: la *energía de choque* originada por los impactos de diferentes objetos; los *rayos cósmicos*, que debieron haber representado una buena fuente de energía en el pasado; la energía generada por la *lava de los volcanes*, que se ha demostrado es capaz de disparar la síntesis pirolítica de compuestos orgánicos; la *radiación UV* emitida por el Sol, considerada la fuente más importante por ser capaz de generar reacciones fotolíticas en la atmósfera superior, además de que en esa época la carencia de una capa atmosférica protectora facilitaría su paso. Finalmente, la radiación ionizante, que no ha sido valorada justamente, al considerar que su principal acción debió haberse presentado en la litosfera (Miller, 1993).

Uno de los argumentos más fuertes para considerar a la radiación como una fuente de energía plausible en el proceso de Evolución Química viene precisamente de la idea de que la importancia de una fuente está determinada por la *cantidad* de energía disponible, pero también por la *eficiencia* que dicha fuente tenga para la síntesis de compuestos orgánicos (Draganič *et al.*, 1991 a; Miller, 1993). Es en este sentido que las radiaciones ionizantes resultan interesantes, pues no representaban en la Tierra Primitiva solo una fuente relativamente abundante, sino que además poseen una serie de características que las hacen ser una de las mejores opciones en ciertos ambientes.

La formación de los elementos radiactivos se presenta desde muy temprano en la historia del Sistema Solar. De hecho en la nebulosa remanente de la explosión de una supernova a partir de la cual se originó nuestro sistema solar, se presentó la síntesis de muchos elementos químicos, entre ellos los de alto peso molecular, el 80% de los cuales es de naturaleza radiactiva. Posteriormente, durante el proceso de acrecimiento, los radionúclidos fueron incorporados a la naciente Tierra (Draganič *et al.*, 1991 a; Negrón-Mendoza y Albarrán, 1993), lo que implicaría una concentración importante de estos compuestos. Aunque es claro que debido a los procesos de la desintegración nuclear, la concentración ha disminuido hasta llegar a los valores actualmente conocidos. Para hacer una comparación véanse los valores propuestos por Draganič *et al.* (1991 a).

Tabla 4. Abundancia relativa de los principales isótopos de los elementos uranio, rubidio y potasio*

Núcleo	Vida media (años)	Abundancia isotópica relativa (%)	
		En la Tierra Primitiva hace 4.6×10^9 años	Tierra Actual
Uranio-238	4.47×10^9	74.020	99.274
Uranio-235	7.04×10^8	25.990	0.720
Rubidio-87	4.88×10^{10}	29.19	27.83
Potasio-40	1.28×10^9	0.145	0.0117

Nota. Para el Uranio, que no posee isótopos estables, el dato representa la composición isotópica del elemento.

* Tomada de Draganič *et al.* (1991 a).

La mayor parte de la actividad de los radionúclidos debió haberse hecho presente en los isótopos del Torio y el Uranio, cuya energía de desintegración es principalmente transferida a rayos α , con un poder pobre de penetración (Ponnamperuma y Sweeney, s.f.). Sin embargo, para el caso particular del ^{40}K , cuya concentración actual es aproximadamente un 0.012%, se calcula que hace unos 3 800 millones de años, el porcentaje respecto al total de radionúclidos era mucho mayor, cercano al 1% encontrándose en forma de sales en el océano. Lo cual representaría una fuente importante de radiación (Draganič y Vujosevič, 1993; Draganič, *et al.*, 1991 b). De hecho, Draganič *et al.*, (1991 b), han sugerido que dicho elemento debió haber sido capaz de generar la oxidación *in situ*, de los sedimentos más antiguos conocidos, los que se encuentran en la formación de Isua en Groenlandia (Schidlowski, *et al.*, 1979), ya que anteriormente se pensaba que la oxidación podía haber sido generada primeramente por la acción de la radiación UV en la atmósfera, y seguida por una difusión hacia los océanos; o bien, por la acción biológica de algunos microorganismos (Draganič *et al.*, 1991 b).

En el ambiente oceánico, los productos generados por la radiólisis pueden difundirse en la masa de agua y escapar a la degradación posterior, lo que representa una fuente importante de nuevos productos que a su vez pueden ser reactivos y originar reacciones posteriores.

Por otro lado, hace unos veinte años se encontró registro de los primeros reactores nucleares de origen natural, en Oklo, Gabón. Un reactor nuclear de este tipo es un depósito de uranio que posee una masa crítica que es susceptible de sufrir

una reacción de fisión nuclear en cadena, y que además posee un moderador, en este caso el agua (Draganič y Draganič, 1978) . Estos reactores, seis en total, hacen suponer que su funcionamiento se dio de manera eficiente hace 2 000 millones de años, y que la energía generada a lo largo de todo su funcionamiento fue de 5×10^{17} J, es decir, 500 millones de gigajoules (Draganič, *et al.*, 1991 a). Además se ha descubierto que las características de estos reactores no son nada particulares, (Draganič *et al.* , 1983; Draganič y Vujosevič, 1993), lo que implicaría que pudieron haber sido miles los reactores del mismo tipo que pudieron haber funcionado entre 1800 y 4100 millones de años (Draganič y Vujosevič, 1993) y consecuentemente, le energía generada por ellos es miles de veces la mencionada anteriormente.

La tabla 5 muestra diferentes fuentes de radiación ionizante en la Tierra Primitiva y fue tomada de Draganič y Draganič (1978).

Tabla 5. Fuentes de radiación ionizante en la Tierra Primitiva.

FUENTE	COMENTARIO
CIERTAS Potasio-40 Torio-232 Uranio-235 Uranio-238 Plutonio-244	Vida media 1.31×10^9 años Vida media 1.41×10^{10} años Vida media 0.7×10^9 años Vida media 4.5×10^9 años Vida media 7.6×10^7 años
PROBABLES Reactores nucleares fósiles y varios núcleos radioactivos que fueron producidos por procesos naturales de fisión en cadena.	Las mismas radiaciones y radioelementos que en los reactores hechos por la mano del hombre.
POSIBLES Elementos superpesados, de números atómicos de alrededor de 114.	Vidas medias estimadas teóricamente, entre 10^8 y 10^9 años.

La radiación ionizante presenta varias ventajas respecto de las otras fuentes, que deben ser consideradas, entre ellas que es específica en su forma de depósito la energía, que la actividad de los isótopos radiactivos es independiente de la temperatura, la concentración y el pH, y que produce polimerización sin necesidad de catalizadores, además de que al final la energía de radiación es degradada a

calor, el cual es capaz de producir cambios físicos y químicos. (Negrón-Mendoza y Albarrán, 1993). También se sabe que la radiación ionizante, de cualquier tipo, es capaz de iniciar reacciones sin importar las propiedades de absorción óptica o el estado de agregación del material con que interacciona (Spinks y Wood, 1976 en Olea-Franco, 1981).

1.7. LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN LOS ESTUDIOS PREBIÓTICOS

Los estudios de Evolución Química han sido varios y numerosos, en particular los encaminados a determinar los mecanismos de formación de las moléculas estructurales esenciales para los organismos modernos, es decir, básicamente los aminoácidos y las bases nitrogenadas (Olea-Franco, 1981). Sin embargo, el estudio de la aparición de otras moléculas ha recibido menos atención.

Los estudios sobre la formación de ácidos orgánicos abióticamente tienen su origen en la década de los cincuenta, cuando Garrison et al. (1954) reportan la radiólisis del ácido acético y la formación de varios productos, entre los que destaca el ácido succínico como principal producto, aunque estas investigaciones son consideradas más dentro del área de Química de Radiaciones que en la de Evolución Química.

Es importante el estudio de la formación de los ácidos carboxílicos debido a que se ha reportado su formación en un gran número de experimentos (Tabla 6). Además de que son compuestos participantes como intermediarios de rutas metabólicas (Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1982; Negrón-Mendoza, et al. , 1988), particularmente del ciclo de Krebs, de hecho se han podido sintetizar casi todos los ácidos intermediarios de dicho ciclo, salvo el α -cetoglutarico y el oxalosuccínico. Son, además, precursores de moléculas más complejas, por ejemplo, el cítrico es precursor de pirimidinas, y el malónico de los ácidos grasos (Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1976; Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1978; Olea-Franco, 1981). Además han sido varios los ácidos carboxílicos que se ha sugerido que están presentes como parte de la materia orgánica contenida en algunos meteoritos (Lawless y Zeitman, 1974; Lawless y Yuen, 1979) y en experimentos en que se simulan las condiciones cometarias (Greenberg y Mendoza-Gómez, 1992; Castillo-Rojas, et al. , 1992; Negrón-Mendoza, et al. , 1992 b).

El ácido succínico particularmente es importante porque es un intermediario del ciclo de Krebs, además está involucrado con la síntesis de porfirinas y es usado por otros organismos, como *Clostridium* para obtener energía.

Tabla 6. Formación de ácidos policarboxílicos en experimentos, usando diferentes fuentes de energía.

<i>Reactantes</i>	<i>Fuentes de energía</i>	<i>Productos</i>	<i>Referencia</i>
$^{14}\text{CO}_2, \text{H}_2$	Iones de He de 40 MeV	Formaldehído, fórmico	Garrison, et al., 1951
$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$	Descargas eléctricas	Fórmico, acético, succínico	Miller, 1957.
$\text{CaCO}_3, \text{NH}_4^+, \text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$	Electrones	Oxálico.	Hasselstrom y Henry, 1956.
$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH} (s)$	Calor	Oxálico, fumárico.	Hcyns y Pavel, 1957.
Acido acético	Radiación γ	$\text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}_2$ y ácido succínico	Haynond, 1954.(α)
Capa de Fumarato de dietilo	Electrones	Succínico, oxaloacético, málico.	Lovelock, 1962.
Acido succínico	Radiación γ	Propiónico, malónico, fórmico, málico, adípico. Tricarballílico, oxalacético.	Tanaka y Wang, 1967.
$\text{CH}_4, \text{N}_2, \text{NH}_4\text{Cl} (l)$	Descargas eléctricas	Oxálico, malónico, metilsuccínico, dimetilsuccínico, succínico, fumárico, glutárico, adípico.	Zeitman, et al., 1974 (β).
Acido acético en solución acuosa	Rayos γ	Succínico, tricarballílico, malónico, β -hidroxi- β -metil glutárico, aconítico, cítrico, isocítrico.	Negrón-Mendoza, y Ponnaperuma, 1976.
Acido acético en solución acuosa	Radiación ultravioleta	Malónico, succínico, tricarballílico, cítrico.	Negrón-Mendoza, y Ponnaperuma, 1978..
Acido aconítico, en solución acuosa	Radiación γ	Tricarballílico, cítrico, isocítrico.	Negrón-Mendoza, y Azamar-Barrios, 1980 (χ)
Acido Acético adsorbido en Montmorillonita de Sodio	Radiación γ	Succínico, tricarballílico, cítrico, isocítrico, malónico, carboxisuccínico.	Ramos-Bernal y Negrón-Mendoza, 1992 (δ)

Modificada de Olea-Franco, 1981..

(α) Tomado de. Haynond, 1954; (β). Zeitman, et al., 1974; (χ) Negrón-Mendoza, y Azamar-Barrios, 1980; (δ) Ramos-Bernal y Negrón-Mendoza, 1992.

Se ha demostrado que los ácidos carboxílicos pueden sufrir interconversiones (Olea-Franco, 1981), lo que potencia su importancia, ya que si se cuenta con una fuente de energía importante, un solo ácido puede rendir varios otros, lo que posibilita la diversidad de moléculas que pudieron encontrarse en el caldo prebiótico. Y si a esto se suma que pueden formarse otras moléculas, como aminoácidos (Olea-Franco, 1981; Ramírez-Reyes del Campillo y Aguilar-Díaz, 1982) partiendo de combinaciones de ácidos carboxílicos o sus sales de amonio, y usando distintos tipos de energía, las posibilidades son infinitamente mayores.

CAPÍTULO SEGUNDO

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. PURIFICACIÓN DEL AGUA Y DEL MATERIAL

En los experimentos realizados en Química de Radiaciones es necesario tener ciertos cuidados, tanto con el material empleado, como con los reactivos que se utilizan, para prevenir cualquier problema que interfiera con las mediciones (Torres, *et al.*, 1982). Ya que las impurezas al nivel de trazas pueden competir con las especies reactivas durante la irradiación, obteniéndose resultados erróneos (Donell y Sanster, 1970 y Draganič, y Draganič, 1971).

2.1.1. Purificación del Agua

En los estudios en que se emplea a la radiación como fuente de energía, el agua a emplear debe ser tratada de manera especial. Se han descrito varios procedimientos para obtener agua purificada (Allen, 1961; Farhataziz y Dine, 1963; Draganič y Draganič, 1971), es decir, agua en la que, tanto los compuestos orgánicos, que causan las mayores interferencias en las mediciones, como los inorgánicos, sean eliminados. En este caso se empleó agua tridestilada, que se obtuvo de acuerdo al procedimiento indicado por Donnell y Sangster (1970). Véase el apéndice.

2.1.2. Limpieza del material de vidrio

El material de vidrio que se utilizó fue preparado por los procedimientos acostumbrados (Draganič y Draganič, 1971). Se sumergió en una mezcla caliente de ácidos (nitríco y sulfúrico, en proporciones de 1:3) durante treinta minutos, a continuación fue enjuagada abundantemente con agua corriente, para quitar el exceso de ácido, y en seguida con agua destilada. Finalmente fue horneado en una mufla a

300°C durante 30 minutos. Con el fin de eliminar las trazas de materia orgánica o grasa que no fue eliminado con la mezcla sulfonítrica.

2.1.3. Reactivos químicos empleados

Los reactivos químicos que se utilizaron fueron de grado analítico y de la más alta pureza disponible.

2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se preparó una solución de ácido succínico 0.1 M, utilizando para ello agua tridestilada.

2.2.1. Preparación de las muestras sin arcilla

Para este sistema, se colocaron 40 ml de la solución preparada en jeringas de irradiación (con capacidad de 50 ml cada una) y se procedió a desplazar el oxígeno, con el fin de lograr tener una atmósfera no reactiva, ésto se logró burbujeando argón a las muestras durante 15 minutos.

2.2.2. Preparación de las muestras con arcilla

Se colocaron 5 ml de la solución 0.1 M de éste, en tubos de cultivo de vidrio y después se agregó, a cada uno de ellos, 0.5 g de la arcilla Montmorillonita de sodio, muestras a las que también se les sustituyó el oxígeno por argón, burbujeando este último durante 15 minutos. También se prepararon muestras con 0.7 y 1.0 g de la arcilla siguiendo el mismo procedimiento.

2.3. IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron irradiadas con rayos gamma emitidos por la fuente de ^{60}Co (Gammabeam 651) del Instituto de Ciencias Nucleares de la U.N.A.M. Los tiempos de irradiación fueron desde 240 minutos hasta los 1440 minutos, correspondiendo a una dosis de irradiación de 46.296 kGy hasta 277.78 kGy.

2.4. DOSIMETRÍA

Para conocer las dosis a las que serían sometidas las muestras se realizó una dosimetría siguiendo el procedimiento de “Fricke modificado”, debido a que la unidad de irradiación es de alta intensidad y este método posee un intervalo de dosis más amplio que el de Fricke (Perezgasca, *et al.*, 1988). En esta dosimetría, la dosis de radiación se evalúa por el cambio químico producido en un sustrato estable, en este caso, el paso de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Se utilizó una solución de FeSO_4 (1 mmol), CuSO_4 (10 mmol), H_2SO_4 (5 mmol), empleando agua tridestilada en la preparación de la misma. Esta solución se colocó en jeringas de vidrio, para irradiación, con capacidad para 50 ml y se irradiaron en el Gammabeam-651; se irradió a diferentes tiempos. El análisis se realizó por espectroscopia, a 304 nm, midiendo el Fe^{3+} , producido. La dosis se calculó empleando la siguiente fórmula:

$$D = N \cdot \text{OD} \cdot 100 / \epsilon \rho \cdot 10^3 \text{ G} \cdot f$$

Donde:

D = dosis en rad

N = número de Avogadro = $(6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol})$

OD = densidad óptica

ϵ = extinción molecular = $(2197 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C})$

ρ = densidad de la solución = 1.024 para 0.4 M de H_2SO_4

G = rendimiento radioquímico del $\text{Fe}^{3+}(\text{Cu}^+) = 0.66$

f = factor de conversión de rad a eV/ml = 6.245×10^{13}

2.5. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

El resumen de los procedimientos experimentales se muestra en la Figura 6.

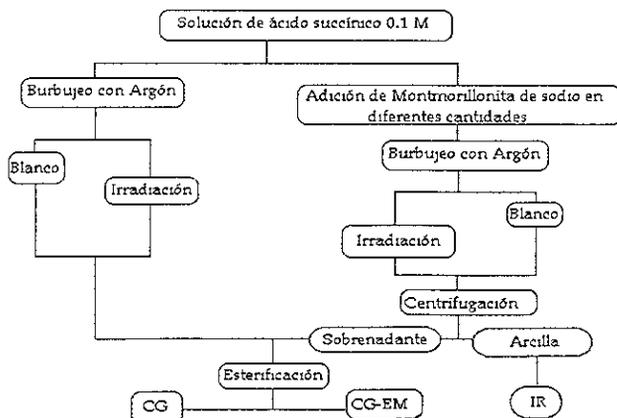


Fig. 6. Diagrama de flujo simplificado de los procedimientos experimentales.

Se tomaron alícuotas de las muestras para evaluar, por métodos cromatográficos básicamente, los productos formados por la irradiación. En el caso de las muestras con arcilla fue necesario centrifugar después de irradiadas a fin de recuperar el sobrenadante.

Dado que los ácidos orgánicos no son volátiles no pueden ser analizados directamente por cromatografía de gases, por ello, se prepararon sus ésteres metílicos, tomando por referencia, básicamente, el procedimiento descrito por Negrón-Mendoza y Navarro González (1982). Véase el Apéndice.

2.5.1. Cromatografía de gases

Para realizar este análisis se empleó un cromatógrafo de gases Varian 3700, con detector de ionizador de flama. Se utilizó una columna de vidrio, con una longitud de 1.82 m y un diámetro interior de 4 mm, la fase estacionaria fue Silar el por ciento, 7 cp, una malla 100/120 y adsorbido en Gas Chrom QII.

El programa de temperatura empleado se inició en 60°C y llegó hasta 240°C a una razón de 6°C/min, al llegar a 240°C se mantuvo isoterma durante 12 minutos.

Por otro lado, los flujos de los gases empleados fueron: nitrógeno (gas acarreador) 30 ml/min, hidrógeno 30 ml/min y aire 300 ml/min.

Las muestras una vez irradiadas y esterificadas fueron inyectadas tomando 2 µl cada vez.

2.5.2. Cromatografía de gases-espectrometría de masas

Los ésteres metílicos fueron usados también para confirmar la estructura de los compuestos, usando la técnica de Cromatografía de Gases-Espectrometría de masas. Para ello se empleó un cromatógrafo Hewlett Packard 5840, con una columna capilar HP1 empacada con metil silicón, y con 12 m de longitud y un diámetro interno de 0.33 µm. Este cromatógrafo tiene acoplado un espectómetro de masas Hewlett Packard MSD serie 5970. Se inyectaron 2 µl en cada análisis. Como gas acarreador se empleó Helio con un flujo de 2 ml/min.

2.5.3. Determinación de CO₂

Para analizar la producción de CO₂ se colocaron 0.2 g de Montmorillonita de sodio en ampollitas de vidrio, y se sometieron a vacío durante tres horas, con el fin de evacuar la máxima cantidad de CO₂ que naturalmente contiene la arcilla. Después de este tiempo se inyectó 1 ml de la solución de ácido succínico 0.1 M a la que previamente se le había evacuado el aire durante diez minutos. Nuevamente se realizó vacío durante diez minutos más, utilizando un agitador magnético a fin de agilizar la degasificación.

Las muestras se irradiaron en el Gammacell-200, que es una fuente de ⁶⁰Co de baja intensidad, que también del Instituto de Ciencias Nucleares. Los tiempos de irradiación fueron cortos, con dosis de 3.7 Gy (370 rad) y 6.2 Gy (620 rad).

La extracción de la parte volátil se realizó empleando una bomba Toepler que se encuentra acoplada al cromatógrafo. El análisis de las muestras se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Varian 1400. Se utilizó una columna de acero inoxidable empacada con gel de sílice de mallas 40/60, con unas dimensiones de 4 m de longitud por 3.2 mm de diámetro externo.

Las condiciones de análisis del cromatógrafo fueron las indicadas por Torres y Negrón-Mendoza (1983), es decir: temperatura del inyector de 240°C, temperatura del detector de 200°C, empleando como gas acarreador helio, con un flujo de 30 ml/min, y usando un detector por conductividad térmica a 200 mA.

2.5.4. Análisis por Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Se llevó al cabo el análisis por IR de las arcillas para determinar si había interacción del ácido con la arcilla.

Las muestras de arcilla fueron analizadas en un equipo Perkin Elmer Paragon 500 FT-IR, para lo cual se hicieron pastillas empleando 100 mg de bromuro de potasio y 4 mg de muestra.

CAPÍTULO TERCERO

RESULTADOS

Los productos de la radiólisis que se analizaron fundamentalmente, corresponden a la parte no volátil, particularmente los ácidos policarboxílicos. Esto es debido a que son los compuestos no volátiles los más importantes, desde el punto de vista evolutivo, para el estudio que se realizó. Aunque se evaluó la producción de CO_2 , debido a que la otra parte de la fracción volátil quedó sin considerar, no se llevó al cabo un balance de masas. Cabe mencionar además que no se siguió la formación de otro tipo de compuestos tales como cetonas, aldehídos e hidrocarburos.

3.1. IDENTIFICACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN LA SOLUCIÓN IRRADIADA SIN ARCILLA.

La radiólisis del ácido succínico en solución, con concentración de 0.1 M a pH natural (2.7) rindió diferentes tipos de ácidos carboxílicos; que fueron identificados por las técnicas de cromatografía de gases y cromatografía de gases-espectrometría de masas. La primera la identificación se realizó comparando los tiempos de retención de los productos, con los tiempos de retención de estándares conocidos, mientras que se confirmó su presencia por la interpretación de los espectros de masas.

La descomposición del ácido succínico es dependiente de la dosis, y se encuentra que, a mayor dosis aumenta la descomposición de dicho ácido (Figura 7).

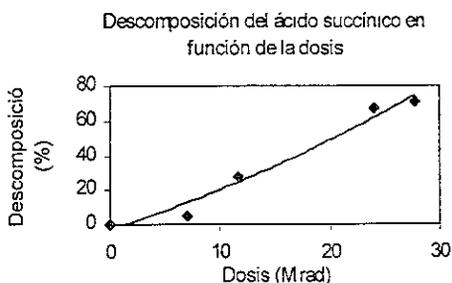


Fig. 7. Descomposición del ácido succínico en función de la dosis.

Entre los ácidos carboxílicos identificados se encuentran los ácidos oxálico, malónico, málico, 1,2,3-butanetricarboxílico, aconítico, tricarbálico, cítrico y el 1,2,3,4-butanetetracarboxílico (el dímero del ácido succínico). La Figura 8 muestra un cromatograma en el que se observan los productos obtenidos, mientras que la Tabla 7 muestra la formación de ácidos, en función de la dosis.

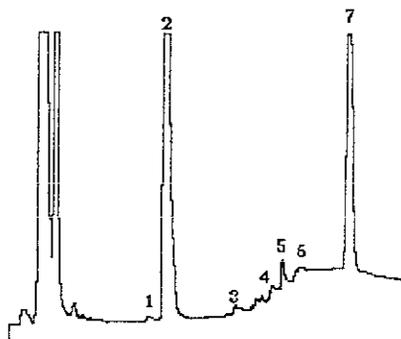


Fig. 8. Cromatograma de gases de los ésteres metílicos de los ácidos formados por la irradiación de ácido succínico (1) Malónico, (2) succínico, (3) málico, (4) 1,2,3-butanetricarboxílico, (5) tricarbálico + aconítico, (6) cítrico, (7) dímero.

Tabla 7. Productos obtenidos en la radiólisis del ácido succínico en solución acuosa a diferentes dosis.

Producto	Dosis (Mrad)				
	4.63	6.94	9.26	11.57	27.78
Malónico		⌘	⌘	⌘	⌘
Málico	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘
1,2,3-butanetricarboxílico	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘
Tricarbálico + Aconítico	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘
Cítrico		⌘	⌘	⌘	⌘
Dímero	⌘	⌘	⌘	⌘	⌘

Nota. El símbolo (⌘) indica la presencia del ácido.

La Figura 9 muestra los espectros de masa de algunos de los productos de la radiólisis.

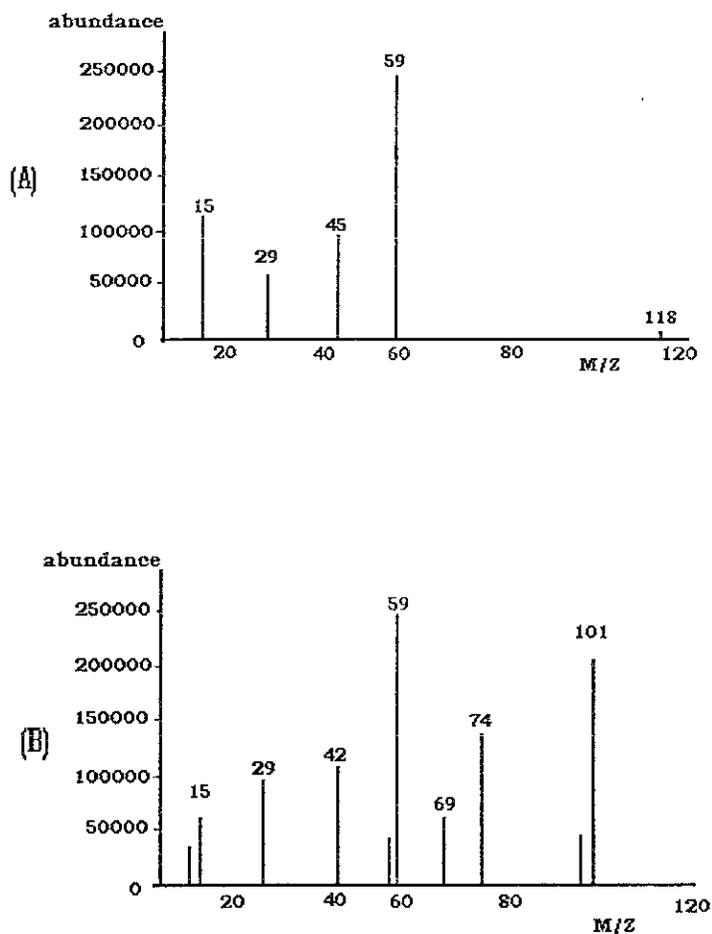


Fig. 9. Espectros de masa de algunos de los productos de la radiólisis del ácido succínico (por impacto electrónico). (A) Ácido oxálico, (B) Ácido malónico

En general el ácido malónico, importante inhibidor en el Ciclo de Krebs, se forma tanto a bajas como a altas dosis, pero siempre en concentraciones muy bajas, nunca superiores al 1 %. El ácido cítrico, otro importante ácido para los sistemas biológicos, también se forma a bajas y altas dosis, sin embargo su rendimiento es también muy bajo.

Por otro lado, el producto que se forma más abundantemente por irradiación de la solución es el dímero del ácido succínico y su rendimiento se ve afectado por la radiación, de manera que a mayor dosis mayor es la formación de dicho ácido.

3.2. FORMACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN PRESENCIA DE MONTMORILLONITA DE SODIO.

La presencia de la arcilla modifica la radiólisis del ácido succínico. En primer lugar, el pH de la muestra se eleva de 2.7 a 3.8 al poner en contacto la solución del ácido con la arcilla. Por otro lado, los productos identificados son esencialmente los mismos (Figura 10), cuando se tienen bajas dosis y a la menor concentración de arcilla. En este caso se identificó al ácido oxálico en concentraciones mínimas.

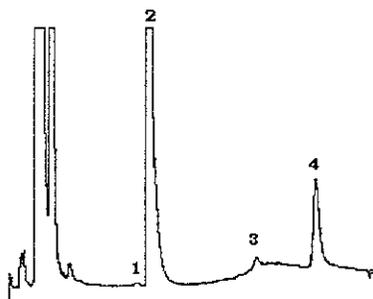


Fig. 10. Cromatograma de gases de los ésteres metílicos de compuestos obtenidos por irradiación del ácido succínico en presencia de montmorillonita de sodio (0.7 g). (1) Malónico, (2) succínico, (3) tricarbállico, (4) dímero. La dosis de irradiación fue de 10.82 Mrad.

El producto más abundante en este caso es también el ácido 1,2,3,4-butanetetracarboxílico, aunque su formación es menor, respecto de la que se presenta cuando se irradia al ácido succínico sin arcilla (Figura 11).

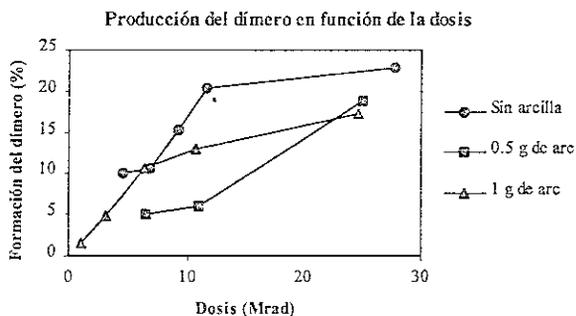


Fig. 11. Formación del ácido 1,2,3,4-butanetetracarboxílico (dímero del succínico) en función de la dosis absorbida, se compara la producción entre sistemas con arcilla y sin arcilla.

Tabla 8. Productos formados por radiólisis del ácido succínico en solución acuosa, en presencia de montmorillonita de sodio.

Producto	Concentración de arcilla		
	0.5 g de arcilla	0.7 g de arcilla	1 g de arcilla
Oxálico	×		
Malónico	×	×	
Málico	×		
1,2,3- butanetricarboxílico	×	×	
Tricarballílico + Aconítico	×	×	×
Cítrico	×		
Dímero	×	×	×

El símbolo (×) indica la presencia del ácido.

3.3. ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

El espectro de la montmorillonita de sodio (Figura 12) presenta varias bandas características, asociadas a diferentes grupos. En la región de 3630 cm^{-1} , se encuentra la banda correspondiente a los Si-OH de las láminas. La banda de 3428 cm^{-1} pertenece al estiramiento de los OH superficiales. Debido a que la arcilla tiene agua asociada, también se halla la banda característica en 1636 cm^{-1} . La banda de Si-O está localizada en 1046 cm^{-1} . En 918 cm^{-1} , 880 cm^{-1} y 798 cm^{-1} , se ven las bandas correspondientes a los Si-O-Al, Mg, Fe asociados (Serrato-Díaz, 1996; Wilson, 1994).

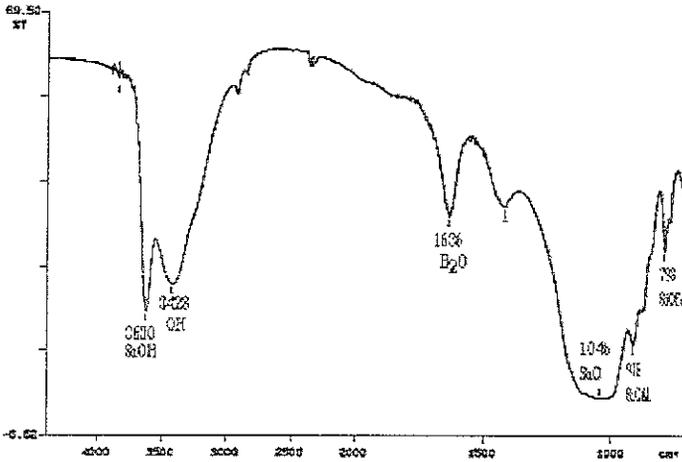


Fig. 12. Espectro de Infrarrojo de la montmorillonita de sodio.

El espectro de la arcilla tratada con ácido succínico e irradiada, presenta características nuevas, una de las cuales es el ensanchamiento de la banda de 3630 cm^{-1} . La banda en 3428 cm^{-1} sufre además de un ensanchamiento un ligero corrimiento a 3415 cm^{-1} . Además se ve la aparición de una banda nueva en 1700 cm^{-1} . Correspondiente a la vibración de alargamiento del grupo C=O (Figura 13).

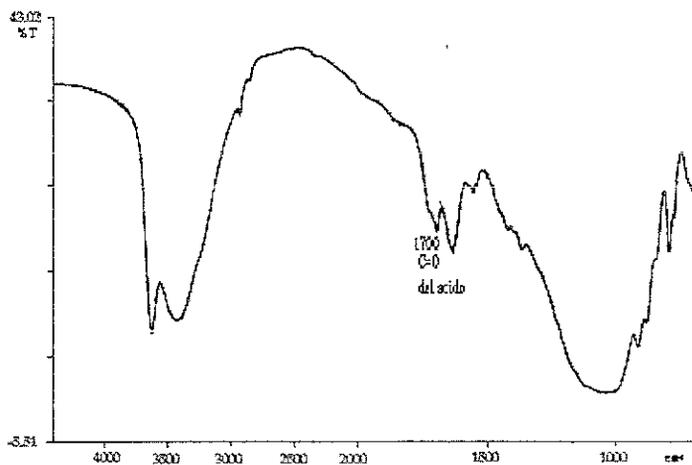


Fig. 13. Espectro de Infrarrojo de la montmorillonita de sodio tratada con ácido succínico.

Los espectros de infrarrojo obtenidos, demuestran que cuando se coloca al ácido succínico en presencia de la arcilla hay una interacción entre ambos, lo cual se ve claramente debido a la aparición de la banda de 1725 cm^{-1} , que corresponde a la unión de carbono-oxígeno de la molécula del ácido, como puede observarse en la Figura 15. Además, se ve también un ligero desplazamiento de las bandas.

La espectroscopía de infrarrojo resulta ser una herramienta adecuada para una evaluación *grosso modo* de lo que ocurre entre la arcilla y el ácido, porque si bien es cierto que nos muestra una interacción, no nos dice específicamente en qué sitio de la arcilla es que está llevándose a cabo. Para poder determinar el sitio específico, habría necesidad de realizar otro tipo de estudios, por ejemplo bloqueando el canal interlaminar de la arcilla bloqueado.

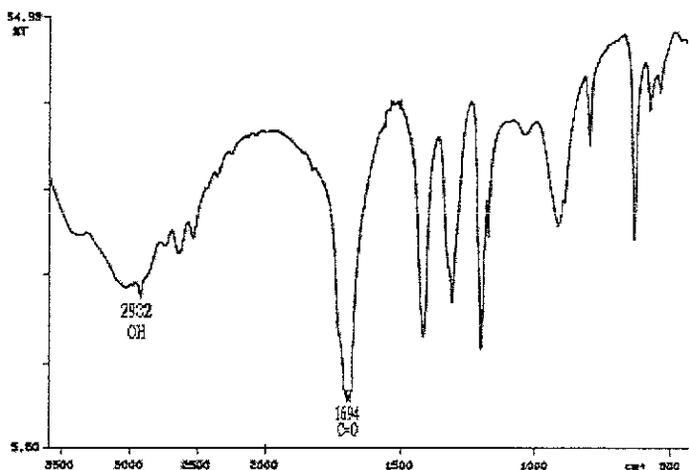


Fig. 14. Espectro de Infrarrojo del ácido succínico, se ven las bandas características, y particularmente se observa la banda de 1654 cm⁻¹.

3.4. PRODUCCIÓN DE CO₂.

En presencia de arcilla, la producción de CO₂ se incrementa al aumentar la dosis de irradiación, lo que puede ser observado en la Figura 14. En este sentido hay que mencionar que solo se tienen tres puntos en la curva debido a que el sistema empleado para realizar las mediciones tenía algunos problemas de diseño, lo que dificultó el estudio.

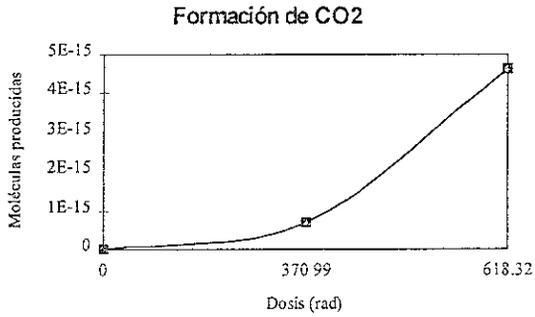


Fig. 15. Producción de CO₂, por irradiación de ácido succínico, en presencia de montmorillonita de sodio, se muestran los resultados a diferentes dosis.

CAPÍTULO CUARTO

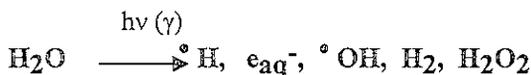
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Uno de los principales logros en los estudios de Química Prebiótica es la formación de compuestos importantes para los organismos actuales, ya que una de las suposiciones fundamentales es que los sistemas biológicos primitivos tuvieron esencialmente la misma composición química que los actuales; de aquí se desprende la importancia de la formación de ciertas moléculas, entre las que destacan los ácidos carboxílicos. Los experimentos aquí presentados demuestran la importancia que la radiación pudo tener como directriz de varios de los procesos de formación de moléculas complejas a partir de otras de composición relativamente sencilla; además del papel que las superficies sólidas pudieron jugar en dichos procesos.

4.1. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Los mecanismos de formación de los ácidos carboxílicos son complejos y aún se tienen algunas dudas respecto de las características más finas involucradas en el proceso, sin embargo, se han propuesto vías altamente plausibles para explicarla.

Cuando la radiación ionizante interacciona con el agua se producen varios fenómenos, el primero de los cuales es de carácter netamente físico y se refiere a la interacción radiación-materia y la transferencia de energía, originando moléculas excitadas. Estas moléculas excitadas son a su vez, capaces de sufrir cambios, hasta alcanzar un estado de equilibrio (esta es la llamada etapa fisicoquímica) lo que origina la formación de especies altamente reactivas. Un resumen de los cambios químicos en la radiólisis del agua se muestra con la ecuación siguiente:



Las especies reactivas $\cdot H$, e_{aq}^- , $\cdot OH$ así formadas pueden difundir en el medio e interaccionar entre ellas mismas o bien con los compuestos que se encuentren en solución, constituyendo la fase conocida como química. En el caso que nos ocupa las especies reactivas interactúan con el ácido succínico.

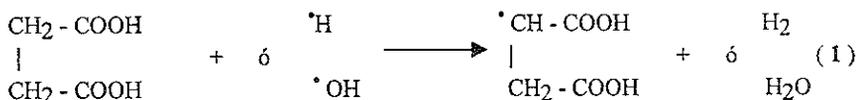
Las reacciones que se llevan al cabo pueden resultar en productos altamente inestables, que a su vez reaccionan formando los productos finales.

Debe mencionarse que el pH es fundamental para el proceso de radiólisis, y la naturaleza de los productos finales, pues según el valor de éste se tienen diferentes especies dominantes. Cuando el pH es ácido, el radical más abundante es el $\cdot H$, mientras que con pH alcalino, la especie más abundante es el e_{aq}^- (Draganič y Draganič, 1971).

Se han propuesto las siguientes reacciones para explicar la formación de diferentes ácidos identificados a partir del ácido succínico (Heller y McConell, 1960; Horsefield, *et al.*, 1961; Budzinsky y Box, 1975; *en* Ramírez-Reyes del Campillo y Aguilar Díaz, 1982).

4.1.1. Reacciones que se llevan al cabo sin arcilla

El primer paso es la interacción del ácido succínico con radicales hidroxilo o con protones, lo que provoca una reacción de abstracción, generada por el radical que extrae de la molécula un protón, formándose de este modo una radical libre, en este caso el radical 1, y una molécula sin carga, que es el hidrógeno o agua, dependiendo de si el radical que en primer lugar interaccionó con el ácido, fue un protón o bien un hidroxilo.

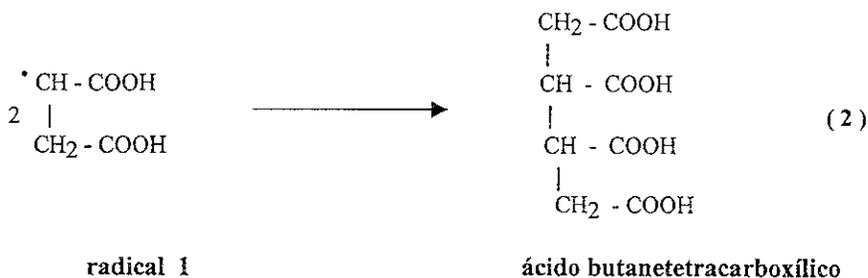


Ácido succínico

radical 1

Lo que a continuación ocurre es una reacción de dimerización en la que dos de los radicales del ácido succínico (radical 1) reaccionan para formar al ácido 1, 2,

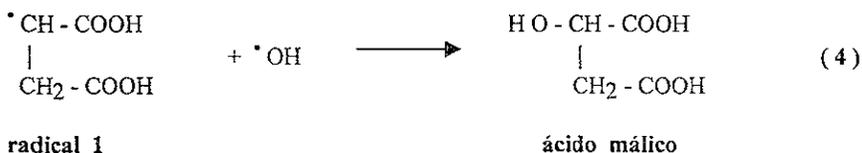
3, 4-butanetetracarboxílico (dímero del ácido succínico). Esta es la reacción más importante en este sistema.



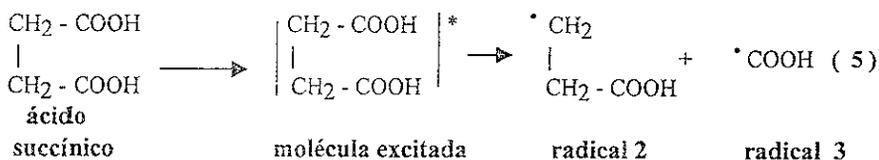
Alternativamente, dos radicales 1, pueden reaccionar entre ellos para regenerar mediante una reacción de desproporción, una molécula de ácido succínico y formar una de ácido maléico/fumárico. En este sentido habría que mencionar que en este experimento no fue posible detectar a ninguno de estos dos ácidos, ya que son muy lábiles y reaccionan con los productos de la radiólisis del agua, sin embargo esta vía para la regeneración del ácido succínico es muy probable.



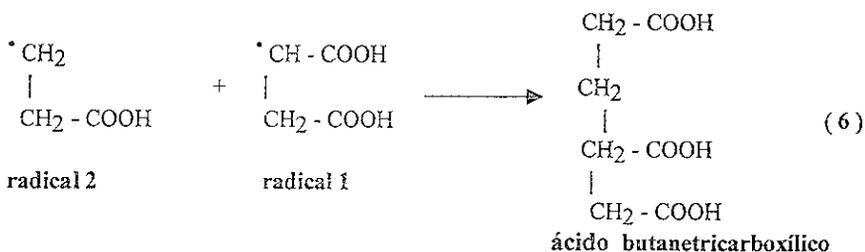
El radical 1 en presencia de un radical OH puede reaccionar también y formar de esta manera el ácido málico.



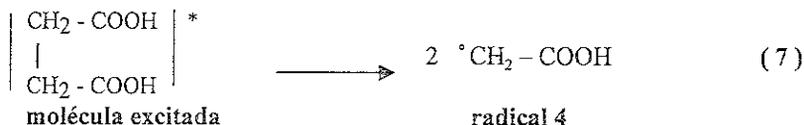
La formación de especies excitadas por la interacción de la radiación con la materia puede también originar otros productos:



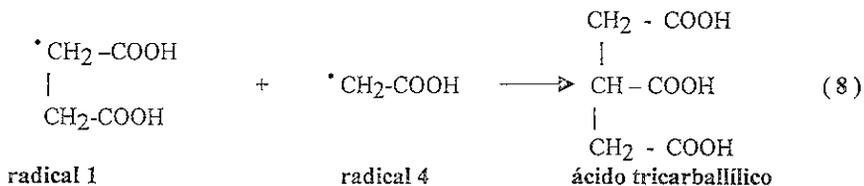
Al reaccionar el radical 1 con el radical 2, se forma el ácido butanetricarboxílico.



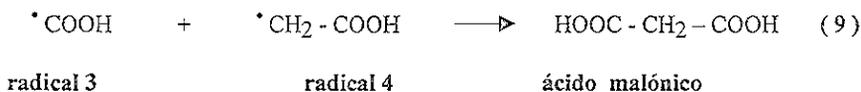
La molécula excitada puede también dividirse en dos radicales:



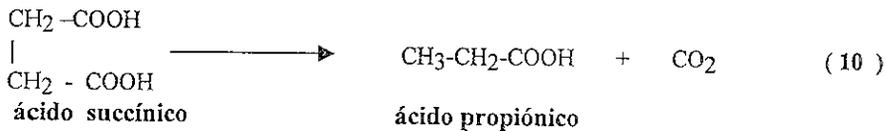
Cuando el radical 1 y el radical 4 reaccionan es que se forma el ácido triarballílico.



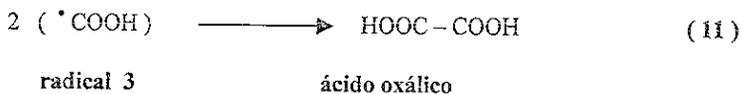
Para la formación del ácido malónico basta la reacción del radical 3 con el radical 4:



El ácido succínico además puede descomponerse, originando una molécula de ácido propiónico y una de dióxido de carbono:



El ácido oxálico puede formarse vía reacción de dos radicales carboxilos:

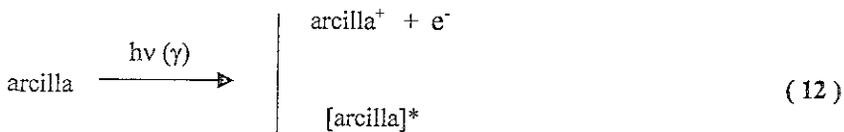


4.1.2. Reacciones que se llevan al cabo en presencia de arcilla.

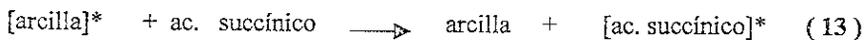
En presencia de la arcilla estos mecanismos se modifican, favoreciéndose la reacción de descarboxilación (10), en vez de la dimerización (2).

Otras reacciones que deben ser consideradas son las que involucran a la arcilla como la materia con la cual interacciona la radiación y que posteriormente cede la energía a otras moléculas.

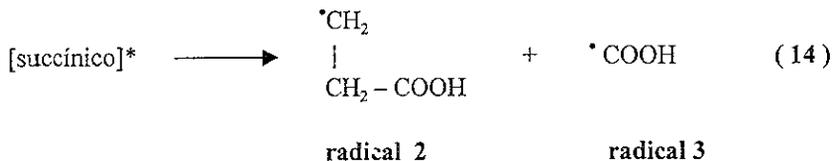
La radiación puede interaccionar con la arcilla y ésta puede ionizarse, o bien excitarse:



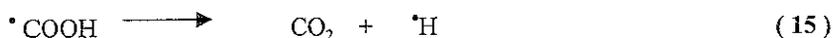
La arcilla excitada podría transferir su energía a la molécula de ácido succínico, con la que interacciona.



El ácido succínico excitado, puede entonces, rendir dos productos, el radical 2 y el radical 3:



A su vez, el radical 3 consigue desdoblarse en una molécula de dióxido de carbono y un radical del átomo de hidrógeno:



Esta especie a su vez, podría dimerizarse:



O bien interactuar con una molécula de ácido succínico, lo que generaría al radical 1:



ácido succínico

radical 1

El mecanismo de reacción en presencia de la arcilla sigue un camino preferencial dado por las ecuaciones (14 y 15), siendo la descarboxilación la reacción preferida. La interacción con los radicales del agua también genera otros productos, pero en menor escala que en presencia de la arcilla, cuyo papel principal es el de servir como moderador de la radiación a través de la reacción (13).

4.2. IMPORTANCIA DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS .

Los resultados obtenidos en estos experimentos, muestran que la interconversión de ácidos carboxílicos es un proceso relativamente sencillo, si se

cuenta con una fuente de energía lo suficientemente efectiva como para inducir los cambios. Es importante resaltar que se sintetizaron bajo estas condiciones varios ácidos carboxílicos de relevancia biológica. Ellos son el ácido málico y el cítrico, ambos integrantes del llamado Ciclo de los ácidos di y tricarboxílicos, tan difundido en la casi totalidad de los seres vivos (excepto en los anaerobios obligados) y que forma parte de un proceso cuya función principal es la obtención de energía.

La interconversión de los ácidos puede hablarnos de los procesos que tuvieron lugar en el caldo primitivo. Esto es, suponiendo que por diversas vías se hubieran formado moléculas de cierta complejidad, que no necesariamente fueron excesivamente complicadas, la acción de otras fuentes de energía podrían haber actuado, para completar el proceso y obtener una mayor variedad de las mismas. En este sentido hay que mencionar que la radiólisis genera diferentes tipos de ácidos, pero no todos tienen importancia biológica actual. Los ácidos debieron formarse y fueron extraídos del caldo primitivo para ser utilizados por los primeros sistemas.

No se sabe con certeza cuál fue la abundancia de los ácidos carboxílicos en los océanos primitivos, así como tampoco cuál es la vida media de los mismos, pero definitivamente deben haber sido más estables y más abundantes que otros compuestos, como los aminoácidos. Se ha mencionado inclusive que la abundancia de los ácidos carboxílicos, por lo menos en los análisis de muestras de meteoritos, es aproximadamente diez veces mayor que la de los aminoácidos encontrados y esta abundancia podría ser atribuida a la mayor estabilidad de los ácidos carboxílicos. En el famoso experimento en el que Stanley Miller sintetizó varios aminoácidos, se obtuvieron con mayor rendimiento varios ácidos carboxílicos, lo que nos habla de la relativa sencillez con que pueden ser sintetizados estos compuestos. Incluso, cuando se recurre a las fuentes bibliográficas, se encuentra que el número de ácidos carboxílicos encontrados formando parte de los meteoritos es tentativamente alto. (Véase la Tabla 9).

Tabla 9. Algunos de los ácidos carboxílicos identificados en los meteoritos de Murray (*) y Murchinson (N).

Número de carbonos	Acido
<i>Monocarboxílicos</i>	
2	Etanoico (acético) *
3	Propanoico (propiónico) *
4	Butanoico (butírico) *
5	Pentanoico (valérico) *
6	Hexanoico (caprónico) *
7	Heptanoico (Heptóico) *
8	Octanoico (caprilico) *
<i>Dicarboxílicos</i>	
2	Etanedioico (oxálico) N
3	Propanedioico (malónico) N
4	Butanedioico (succínico) N Butenedioico (maléico y/o fumárico) N
5	Pentanedioico (glutárico) N 2-metil butanedioico (metilsuccínico) N
6	Hexanedioico (adípico) N
7	3-metilhexanedioico (β -metiladípico) N
8	Octanedioico (subérico) N
9	Nonanedioico (azelánico) N

*Modificada de Kvenvolden, 1974.

La importancia del ácido succínico en particular es evidente. Ya se ha mencionado que forma parte también del ciclo de Krebs, además de que en otros estudios en evolución química, Negrón-Mendoza (1980) identificó a este ácido como el principal producto en la radiólisis de varios ácidos, por lo que sugirió que este ácido podría ser considerado como un producto intermediario, es decir, un producto común a partir del cual podrían derivarse otros ácidos. Cuando se analizan las reacciones propuestas, se ve que la vía es altamente probable, pues no hay impedimentos de consideración para llevarse a cabo.

Cuando se analiza el Ciclo de Krebs detenidamente, se observa además que varios de los pasos para la interconversión de los ácidos involucran descarboxilaciones. Por ejemplo, para el paso del isocitrato al α -cetoglutarato es

necesaria la pérdida de una molécula de CO₂. Lo cual no significa que las reacciones que aquí se muestran reproduzcan los caminos que condujeron a la aparición del ciclo de Krebs, pues para ello es necesaria la presencia de enzimas específicas.

Por otro lado, la importancia de los ácidos carboxílicos que se obtienen por irradiación constituyen una materia fundamental para el metabolismo actual de los organismos. Estos sustratos tienen gran importancia para los procariontes. (véase la Tabla 10).

Tabla 10. Algunos organismos fermentativos y sus sustratos.

Organismo	Sustrato
<i>Clostridium kluveri</i>	Acido acético
<i>Clostridium propionicum</i> <i>Pipionibacterium pentosaceum</i>	Acido láctico
<i>Desulfovibrio sp.</i> <i>Desulfomonas sp.</i>	Acido fumárico
<i>Pediococcus sp.</i> <i>Leuconostoc sp.</i>	Acido málico
<i>Propionibacterium shermani</i> <i>Propionibacterium arabinosum</i>	Acido succínico
<i>Leuconostoc citrovorum</i>	Acido cítrico

*Modificada a partir de Decker, et al., 1970 en Ramírez-Reyes del Campillo y Aguilar-Díaz, 1982.

Por lo anterior, el papel que los ácidos tuvieron en los procesos previos al surgimiento de la vida es esencial. Ha quedado demostrado que la interconversión de los ácidos es un proceso viable y factible, que pudo haber deparado en la diversificación de las moléculas existentes en el caldo primitivo.

4.3. POSIBLE PAPEL DE LA RADIACIÓN EN LA EVOLUCIÓN QUÍMICA.

Los experimentos realizados muestran a la radiación como una fuente de energía eficiente para la síntesis de moléculas de importancia biológica actual. Si se piensa en las dosis empleadas se verá que éstas son, sin lugar a dudas, grandes. Sin embargo, si se piensa que los experimentos se realizaron en un tiempo pequeño, mientras que los procesos de evolución química tuvieron lugar en varios millones de años, las dosis parecen razonables. En particular, si se sabe que las dosis actuales de radiación, para los radionúclidos naturales, son menores a las que se tuvieron en los principios de los procesos prebióticos. Por ejemplo, el ⁴⁰K, poseía una concentración

aproximadamente diez veces mayor a la actual (Véase Tabla 4). Se han hecho cálculos respecto a la efectividad de la energía liberada por este radioisótopo para la síntesis de materiales, en los que resulta que 1×10^{12} kg pudieron haber sido sintetizados en tan solo 1000 años de actividad (Draganič, *et al.*, 1991 b).

Cuando se toma en cuenta además la participación de los reactores nucleares naturales como una fuente de energía viable, debe considerarse que la acción de éstos debió haber sido colectiva, lo que aumenta el tiempo de actividad de los mismos. En el reactor de Oklo la duración total del fenómeno debió ser de varios millones de años y además, como también ya ha sido mencionado, éste fenómeno no debió haber sido un proceso aislado, al contrario, probablemente fue muy común en el Arqueano (Draganič y Vujosevič 1993). Se han propuesto en unos 100 millones de sitios de reacción similares (Draganič, *et al.*, 1991 a).

Ahora bien, el papel de la radiación ionizante no se limita a la energía producto de la desintegración de los radionúclidos, sino también a la radiación de ambientes astronómicos, por ejemplo los rayos cósmicos de origen solar y no solar que encuentran su representación principal en los modelos cometarios que se han puesto a prueba en varios experimentos.

Todo lo anterior convierte a la radiación en una fuente de energía más importante de lo que pudiera parecer a primera vista y de lo que hasta ahora ha sido considerada.

Por otro lado, la importancia de la radiación en un ambiente acuoso se debe a que se supone que muchos de los fenómenos prebióticos se llevaron al cabo precisamente en este tipo de medios, cuando el planeta se volvió lo suficientemente hospitalario para albergar compuestos orgánicos (Draganič, *et al.*, 1991 a). El considerar esta clase de ambientes facilita un poco las cosas, pues hasta ahora la interacción de la radiación con el agua es un fenómeno mejor conocido que el de la radiación con las moléculas de un sólido. En otro sentido, basándonos en suposiciones del todo biológicas, se sabe que la mayor parte de los Phyla (en los Cinco Reinos) poseen representantes con ciclos de vida asociados en algún momento a ambientes acuáticos; ello nos haría pensar que la vida podría haber tenido sus principios en un ambiente similar, de hecho muchos de los organismos con organizaciones estructuralmente sencillas, desarrollan todo, o casi todo su ciclo de vida en ambientes cuyo elemento fundamental es el agua.

4.4. IMPORTANCIA DE LAS REACCIONES EN PRESENCIA DE MONTMORILLONITA.

Los resultados obtenidos muestran que en presencia de la arcilla, la radiólisis del ácido succínico se ve afectada de manera significativa. En particular, debido a que el número de compuestos que se forma sin arcilla y con ella varía, siendo mayor en el sistema carente de la misma. Lo anterior aunado a las variaciones en la producción del dímero, en los distintos sistemas, indican que en presencia de arcilla se ven favorecidas ciertas reacciones, en este caso la de descarboxilación, lo que se comprueba con las mediciones realizadas. Por otra parte, en el sistema sin arcilla, las reacciones principales son vía radicales libres. Habría que destacar también que varios estudios de radiólisis de sistemas heterogéneos apuntan en la misma dirección. Es decir, la radiólisis de otros ácidos carboxílicos, entre ellos el ácido acético, el aconítico, el α -cetoglutárico, el malónico y el pirúvico la reacción predominante ha sido la descarboxilación (Negrón-Mendoza y Navarro-González, 1990; Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 1998).

Si bien la arcilla no funciona en este caso exclusivamente como catalizador para la formación de moléculas más complejas, no puede menospreciarse el papel tan importante que juega como directriz de ciertas reacciones que no son en absoluto despreciables, pues la descarboxilación del ácido succínico genera otro ácido, el propiónico (que no fue posible identificar, debido a que es altamente reactivo) además de producir uno de los gases más abundantes para los modelos de atmósfera primitiva que en la actualidad se aceptan como probables.

CONSIDERACIONES FINALES

Los estudios que se realizaron en este trabajo demuestran que el papel de la radiación en la Tierra Primitiva debió ser muy importante para las distintas reacciones que se llevaron al cabo durante el periodo de *evolución química*, en el cual las moléculas simples dieron lugar a moléculas más complejas por diversos mecanismos. Una vez más se pone de relieve el papel que desempeña la energía en todos estos procesos, por lo que no afirmamos que la radiación ionizante en particular haya jugado un papel solitario en la síntesis de muchos de los compuestos esenciales para la vida tal y como la conocemos, pero si nos atrevemos a aseverar que su participación en los procesos de *evolución química* es mucho más destacada del crédito que hasta ahora le ha sido otorgado.

Por otro lado, la radiólisis genera una amplia variedad de compuestos no volátiles con y sin importancia biológica, lo que supone que de haberse presentado estas reacciones propuestas en el caldo primigenio, la abundancia de cada uno de ellos debió haber sido suficiente como para servir de sustrato a reacciones ulteriores, o dependiendo de su estabilidad, podrían haberse descompuesto, generando otras moléculas, que a su vez reaccionaran con otras, lo que abre toda una gama de posibilidades para los productos finales.

Las arcillas son sistemas complejos que requieren de estudios más amplios si se pretende establecer claramente el mecanismo de reacción entre éstas y los compuestos con que se les pone en contacto. Resulta de gran interés el establecer que por la acción de las arcillas ciertas reacciones químicas son favorecidas y no otras. Este descubrimiento destaca su papel como orientadores de reacciones, además de su función como agente de adsorción y catálisis.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- Allen, A. O. (1961). *The radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*. D. Van Nostrand Company, Inc., Estados Unidos. pp.18-19
- Bada, J.L., Bigham, C. y Miller, S.L. (1994) . Impact melting of frozen oceans on the Early Earth: Implications for the Origin of Life. *Proc. Nat. Acad. Science*. **91**: 1248-1250
- Canuto, V. M., Levine, J.S., Augustsson, T.R. y Imhoff, C.L. (1983). Oxigen and Ozone in the Early Earth's Atmosphere. *Precambrian Research*. **21**:109-120
- Castillo-Rojas, S., Landeros, J.C., Negrón-Mendoza, A. y Navarro-González, R. (1992). Radiolysis of Aqueous Formaldehyde Relevant to Cometary Environments. *Adv. Space Res.* **22**: (1)57-(4)62
- Chang, S. (1994). The planetary setting of prebiotic evolution. En: *Early Life on Earth. Nobel Symposium No. 84*. (Bengston eds) Columbia U. P. New York, Estados Unidos. pp. 10-23
- Chyba, C. (1992). The violent Environment of the Origin of Life. En: *Frontiers of Life*. (Tran Thanh van J. ; Monoluon, J.C. ; Schneider, J. y Mac Kay C. eds.). Editions Frontiers
- Chyba, C. y Sagan, C. (1992). Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature*. **355**:125-132
- Could, P.E. (1977). Atmospheric and Hidrosferic Evolution on the Primitive Earth. En *The Archean Search for the Begining*. (Mc all G.J.H. ed.) Dowden Hutchinson & Ross Inc. Estados Unidos. pp.29-36
- Deamer, D. W. y Fleischaker G. R. (1994). *Origins of Life, The Central Concepts*. Jones and Bartlett Publishers. Gran Bretaña. pp. 3-5

- Domínguez, J. M. y Schifter, I. (1992). *Las arcillas: el barro noble*. Colección. La Ciencia desde México, Número 109. Fondo de Cultura Económica. México. 96 pp.
- Donnell, J.H. y Sangster, D. F. (1970). *Principles of Radiation Chemistry*. American Elsevier Publishing Company, Estados Unidos. 176 pp.
- Draganič, I. G. y Draganič, Z. D. (1971). *The radiation Chemistry of Water*. Academic Press. Estados Unidos. pp. 203-204
- Draganič, I. G. y Draganič, Z. D. (1978). *Radioactivity and Radiation-Chemistry on the Early Earth*. Presentado como lectura plenaria en el Segundo Simposium de Química Nuclear, Radio Química y Química de Radiaciones, México
- Draganič, I. G., Draganič, Z. D. y Altiparmakov, D. (1983). Natural Nuclear reactors and Ionizing radiation in the Precambrian. *Precambrian Research*. **20**: 283-298
- Draganič, I. G., Draganič, Z. D. y Adloff, J. P. (1991 a). *Radiation and Radioactivity on Earth and Beyond*. CRC, Press. Inc. Boca-Raton, Estados Unidos. 347 pp.
- Draganič, I. G., Bjergbakke, E., Draganič, Z. D. y Sehested, K. (1991 b). Decomposition of Ocean Waters by Potassium-40 radiation 3800 Ma ago as a source of oxygen and oxidizing species. *Precambrian Research*. **52**: 337-345
- Draganič, I. G. y Vujosevič, S. (1993). Ionizing Radiation and Chemical Processing of waters on Early Earth. En: *Chemical Evolution Origin of Life*. (Ponnampuruma, C. y Chela-Flores, J. eds) DEEPAK Publishing. pp. 219-233
- Emsley, J. 1990. *The Elements*. Clarendon Press Oxford.
- Farhataziz, y Dyne, P. J. (1963). *A Practical Course in Radiation Chemistry*. Atomic Energy Centre, Pakistan. pp.3-4
- Garrison, W.M., Bennett, W., Cole, S., Haymond, H.R. y Weeks, B.M. (1954). Indirect and Direct Action of Heavy Particle Radiation on Acetic Acid in Aqueous Solutions *J. Amer. Chem. Soc.* **77**: 2720-2727

- Gautier, D. (1992). Primitive Planetary Atmospheres; Origin and Evolution. En: *Frontiers of Life*. (Tran Thanh van J.; Monoluon, J.C ; Schneider, J. y Mac Kay C. eds.). Editions Frontiers pp. 307-316
- Greenberg, M.J. y Mendoza-Gómez, C. X. (1992). The seeding of life by comets. *Adv. Space Res.* **12**: (4)169-180
- Groth, W. y Suess H. (1938). Bermerkungen zur photochemie der Erdatmosphäre. *Naturwissenschaften.* **26**:77
- Haldane, J.B.S. (1929). The Origin of Life. En Bernal, J.D. (1967). World Publ. Co. Cleveland, pp. 242-249
- Haymond, H.R. (1954). *Some effects of Dissolved Oxigen on the Heavy Particle Irradiation of Aqueous Acetic Acid*. Tesis, Universidad de California. Berkeley California, Estados Unidos. 34 pp.
- Kasting, J.F. (1990). Bolide Impacts and the oxidation state of Carbon in the Earth's Early Atmosphere. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere.* **20**:199-231
- Kasting, J. F. (1993 a). Evolution of the Earth's Atmosphere and Hidrosphere. En: *Organic Geochemistry* . (Engel, M. H. y Macko, eds.) Plenum Press. Estados Unidos. pp. 611-623
- Kasting, J. F. (1993 b). Earth's Early Atmosphere. *Science.* **259**:920-926
- Kvenvolden, K. A. (1974). Amino and Fatty Acids in Carbonaceous Meteorites. En: *Origin of Life and Evolutionary Biochemistry*. (Dose, K., Fox, S.W., Debonin, G.A., y Pavlovskaya T.E. eds). Pleum Press. Estados Unidos. pp. 301-309
- Lailach, G.E., Thompson, T.D. y Brindley, G.W. (1968). Absorption of pyrimidines, purines and nucleosides by Co-, Ni-, Cu- and Fe(III)- Montmorillonite (Clay - organic studies XIII). *Clays and Clay Minerals.* **16**: 295-301
- Laszlo, P. (1987). Chemical Reactions on Clays. *Science.* **235**:1473-1477
- Lawless, J.G. y Zeitman, B. (1974). Dicarboxylic Acids in the Murchinson meteorite. *Nature.* **251**: 40-42

- Lawless, J.G. y Yuen, G. U. (1979). Quantification of monocarboxylic acids in the Murchinson carbonaceous meteorite. *Nature*. **282**: 396-398
- Lazcano, A., Oró, J. y Miller, S. (1983). Primitive Earth Environment: Organic Synthesis and the Origin and Early Evolution of Life. *Precambrian Research*. **20**:259-282
- Lazcano-Araujo, A. (1991). *El Origen de la Vida. Evolución Química y Evolución Biológica*. Trillas, México. 107 pp.
- Lazcano, A. y Miller, S.L. (1994). How Long Did it Take for Life to Begin and Envolv to Cyanobacteria? *J. Mol. Evol.* **39**:546-554
- Levine, J. S., Augustsson, T.R. y Natarajan, M. (1982). The Prebiological Paleoatmosphere: Stability and Composition. *Origins of Life*. **12**: 245-259
- Lewis, J.S. y Prinn, R. G. (1984). *Planets and their Atmospheres. Origin and Evolution*. Academic Press, Estados Unidos. pp. 8-16, 233-235
- Lowe, D. (1994). Early environments: Constraints and opportunities for early evolution. En: *Early life on Earth. Nobel Symposium No. 84*. (Begston eds.) Columbia U.P. New York, Estados Unidos. pp. 24-35
- Luisi, P. L. (1998). About various definitions of Life. *Origins of Life and Evolution of Biosphere*. **28**: 613-622.
- Maher, K.A. y Stevenson, J. D. (1988). Impact frustration of the Origin of Life. *Nature*. **331**: 612-614
- Mason, S.F. (1992). *Chemical Evolution: Origins of the elements, molecules and living systems*. Clarendon Press, Oxford, Estados Unidos. 317 pp.
- Miller, S. L. (1953). A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science*. **117**:528-529
- Miller, S. L. y Urey, H. C. (1959). Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth. *Science*. **130**:245-251
- Miller, S. (1993). The Prebiotic Synthesis of Organic Compounds on the Early Earth. En *Organic Geochemistry* (Engel, M.H. y Macko, S.A.eds) Plenum. Press. Estados Unidos. pp. 625-637

- Mosqueira, F.G., Albarrán, G. y Negrón-Mendoza, A. (1996). A review of conditions affecting the radiolysis due to ^{40}K on nucleic acid bases and their derivatives adsorbed on clay minerals: Implications in Prebiotic Chemistry. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **26**:75-94.
- Negrón-Mendoza, A. y Ponnampereuma, C. (1976). Formation of Biologically Relevant Carboxylic Acids during the Gamma Irradiation of Acetic Acid. *Origins of Life*. **7**:191-196
- Negrón-Mendoza, A. y Ponnampereuma, C. (1978). Formation of Policarboxylic Acid in the Study of Prebiotic Chemistry. *Science-Ciencia*. **5**: 159
- Negrón-Mendoza, A. (1980). *Formación de ácidos policarboxílicos de importancia biológica inducida por radiación ionizante*. Tesis doctoral, Facultad de Química, UNAM. 175 pp.
- Negrón-Mendoza, A. y Azamar-Barrios, J.A. (1980). *Irradiación de ácido Acetico en Solución Acuosa en medio ácido*. Rev. Soc. Mex. de Química. **24**: 257.
- Negrón-Mendoza, A. y Ponnampereuma, C. (1982). Prebiotic Formation of High Molecular Weight Compound from the Photolysis of Aqueous Acetic Acid. *Photochem. Photobio*. **36**:595-597
- Negrón-Mendoza, A., Albarrán, G., Treviño, C. y Torres, J.L. (1988). Applications of Radio and Radiation Chemistry to Chemical Evolution Studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **124**: 281-288
- Negrón-Mendoza, A. y Navarro-González, R. (1982). *Determinación de Ácidos Carboxílicos por Cromatografía de Gases*. Informe Técnico Q-12-82, CEN-UNAM, México. 13 pp.
- Negrón-Mendoza, A. y Navarro-González, R. (1990). The γ -irradiation of Aqueous acetic acid-clay Suspensions. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **20**: 377-387
- Negrón-Mendoza, A., Albarrán G. y Ramos-Bernal, S. (1992 a). *El papel de las arcillas en la etapa prebiótica de la Tierra*. En: Maubert, A. M. Y Bosch, P. Segundo Taller Iberoamericano sobre Tamices Moleculares, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. México. pp. 144-153

- Negrón-Mendoza, A., Chacón, E., Navarro-González, R., Draganič, Z.D. y Draganič, I.G. (1992 b). Radiation-Induced Syntheses in Cometary Simulated Models. *Adv. Space Res.* **12**: 4(63)-66
- Negrón-Mendoza, A. y Albarrán G. (1993). Chemical Effects of Ionizing Radiation and Sonic Energy in the context of Chemical Evolution. En *Chemical Evolution: Origin of Life*. (Ponnamperuma, C. y Chela-Flores, J. eds). A.DEEPAAK Publishing. pp. 235-237
- Negrón-Mendoza, A., Albarrán, G. y Ramos-Bernal, S. (1996). Clays as natural catalyst in Prebiotic Processes. En: *Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life*. (Chela-Flores, J. y Raulin, F. eds.) Kluwer, Academic Publishers, Holanda. pp. 97-106
- Negrón-Mendoza, A. y Ramos-Bernal, S. (1998). Radiolysis of carboxylic acids adsorbed in clay minerals. *Radiat. Phys. Chem.* **52**(1-6): 395-397
- Odom, D. G., Rao, M., Lawless J.G. y Oró, J. (1979). Association of Nucleotides with Homoionic Clays. *J. Mol. Evol.* **12**: 365-367
- Olea-Franco, A. (1981). *Radiólisis del Ácido Aconítico en medio acuoso básico y su posible significado en la Evolución Química*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM. 156 pp.
- Oparin, A. I. (1924). *The Origin of Life*. En Bernal, J.D. (1967) World, Publ. Co. Cleveland. pp. 119-234
- Oparin, A. I. (1981). *El Origen de la Vida*. Ediciones Ela, México. 152 pp.
- Oró, J., Mills, T. y Lazcano-Araujo, A. (1992). The cometary contribution to Prebiotic Chemistry. *Adv. Space Res.* **12**: (4)33-(4)41
- Owen, T., Cess, R. y Ramanathan, V. (1979). Enhanced CO₂ greenhouse to compensate for reduced solar luminosity on Early Earth. *Nature*. **277**:640-642
- Owen, T. (1985). Life as a Planetary Phenomenon. *Origins of Life*. **15**:221-234
- Perezgasca, L., Aguirre, M. E. y Negrón-Mendoza A. (1988). *Dosimetría de la unidad Gammabeam 651 PT*. Informe Técnico Q-01-88, CEN-UNAM, México. pp. 1

- Pinnavia, T.J. y Mortland, M. M. (1986). Aspects of Clay catalysis. En: Cairns-Smith, A.G. y Hartman, H. *Clay minerals and the Origin of Life*. Cambridge University Press, Estados Unidos. pp. 131-135
- Pinto, J.P., Glandstone, G. R. y Yung, Y. L. (1980) Photochemical Production of Formaldehyde in Earth's Primitive Atmosphere. *Science*. **210**:183-185
- Ponnampereuma, C. y Sweeney, M. (s.f.). The role of Ionizing Radiation in Primordial Organic Synthesis. En: Schwartz, A. (ed.) *Theory and Experiment in Exobiology*. Wolters-Noordhoff. pp. 1-58.
- Ponnampereuma, C. y Molton, P. (1981). El Origen de la Vida. *Información Científica y Tecnológica*. **3**: 7-33
- Ponnampereuma, C., Shimoyama, A., y Friebele, E. (1982). Clay and the Origin of Life. *Origins of Life*. **12**: 9-40
- Ramírez-Reyes del Campillo, C. y Aguilar-Díaz, C. (1982). *Radiolisis del Ácido Succínico y del Succinato de Amonio bajo condiciones de la Tierra Primitiva*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM. 79 pp.
- Ramos-Bernal, S. y Negrón-Mendoza, A. (1992). Radiation Heterogeneous Processes of ¹⁴C- Acetic Acid Adsorbed in Na-Montmorillonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **160**: 487-492
- Rao, M., Odom, D.G. y Oró, J. (1980). Clays in Prebiological Chemistry. *J. Mol. Evol.* **15**: 317-331
- Raulin-Cerceau, F., Maurel, M. C. y Schneider, J. (1998). From Panspermia to Bioastronomy, the Evolution of the Hypothesis of Universal Life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **28**:597-612
- Sagan, C. y Mullen, G. (1972). Earth and Mars: Evolution of Atmospheres and Surface Temperatures. *Science*. **177**:52-56
- Schidlowski, M., Appel, P.W.V., Eichmann, R. y Junge, C. E. (1979). Carbon isotope geochemistry of the 3.7x10⁹-yr-old Isua sediments, west Greenland: implications for the Archean carbon and oxygen cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **43**:189-199

- Schopf, J.M. y Packer, B.M. (1987). Early Archean (3.3 Billion Year-Old) Microfossils from Warrawoona Group, Australia. *Science*. **237**:70-73
- Serrato-Díaz, A. (1996). *Estudios de Evolución Química sobre la adsorción de Adenia y Poli A en una arcilla*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM. México. 59 pp.
- Sleep, N.H., Zahnle, K.J., Kasting, J.F. y Morowitz, H.J. (1989). Annihilation of ecosystems by large asteroid impacts on the early Earth. *Nature*. **342**:139-142
- Solomon, D.H. (1968). Clay Minerals as electron acceptors and/or electron donors in organic reactions. *Clays and Clay Minerals*. **16**: 31-39
- Torres, J.L. y Negrón-Mendoza, A. (1983). *Calibración de los gases CO, CH₄ y CO₂ por cromatografía de gases*. Informe Técnico Q-07-83. CEN, UNAM, México 11 pp.
- Trimble, V. (1997). Origin of the Biologically Important Elements. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **27**:3-21
- van Olphen, H. (1977). *An Introduction to Clay Colloid Chemistry. For day Technologist, Geologist and Soil Scientist*. John Wiley & Sons, Estados Unidos. pp. 57-82
- Vega-Arreguín J. C. (1998). *Síntesis Prebiótica de Compuestos Orgánicos Reducidos a partir de la Irradiación y de formiatos*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM. México. 56 pp.
- Velde, B. (1992). *Introduction to clay minerals. Chemistry, origins uses and environmental significance*. Chapman & Hall, Gran Bretaña. 198 pp.
- Walker, J. C. G. (1977). Origin of the Atmosphere : History of the release of volatiles from the solid Earth. En *Chemical Evolution of the Early Precambrian*. (Ponnamperuma, ed.). Academic Press, Estados Unidos. pp.1-11
- Walker, J.C.G. (1985) Carbon Dioxide on The Early Earth. *Origins of Life*. **16**:117-127

- Wilson, M.J. (1994). *Clay Mineralogy Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Chapman & Hall, Gran Bretaña. 367 pp.
- Zeitman, B., Sherwood, C. y Lawless, J. G. (1974). Dicarboxylic Acids from electric discharge. *Nature*. **251**: 42-43

APÉNDICE

A. OBTENCIÓN DEL AGUA TRIDESTILADA

Para obtener el agua tridestilada, se utiliza agua destilada de manera comercial y ésta se hace pasar por dos diferentes medios, el primero de los cuales contiene 1 g de permanganato de potasio y 1 g de hidróxido de sodio por cada litro de agua, esta agua se destila a su vez y pasa a un matraz conteniendo 0.5 ml de ácido sulfúrico y 1 g de bicromato de potasio por litro de agua. El agua obtenida se destila nuevamente sin utilizar reactivo alguno.

Los matraces se hallan conectados para evitar cualquier riesgo de contaminación.

B. PREPARACIÓN DE ÉSTERES

La preparación de los ésteres se realiza tanto de los estándares, en este caso del ácido succínico y de otros ácidos, como de las muestras irradiadas.

Para la preparación de los estándares se pesa la cantidad de ácido correspondiente a la concentración con la que va a trabajarse y se coloca en un tubo de cultivo, se agregan 3 mililitros de metanol mezclado con trifluoruro de boro (se puede conseguir comercialmente) y se calienta a baño María a temperatura entre 80-92°C, por 30 minutos. A continuación se enfría al chorro del agua, y se evapora por corriente de aire el exceso de metanol. Se realiza una doble extracción adicionando 2 mililitros de benceno y un mililitro de agua cada vez, la parte orgánica se separa y se filtra pasándola por un embudito con fibra de vidrio y sulfato de sodio anhidro. El filtrado se evapora, nuevamente por corriente de aire. El éster así formado se inyecta en el cromatógrafo de gases.

Para preparar los ésteres en una muestra irradiada se coloca un volumen conocido de la muestra en un matraz de bola con junta 24/40 y se evapora en un rotavapor a temperaturas no mayores a 40°C para evitar la descomposición. El residuo se trata como se hace con los estándares.

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO.....	1
ÍNDICE DE TABLAS	2
ÍNDICE DE FIGURAS	3
RESUMEN	4
CAPÍTULO PRIMERO.....	5
INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. Aspectos históricos sobre el tema del Origen de la Vida.....	5
1.2. Evolución Química.....	7
1.2.1. Cronología de la Evolución Química.....	8
1.3. Atmósfera Primitiva	9
1.3.1. Origen de la Atmósfera Secundaria	11
1.3.2. Cambios en la Atmósfera Primitiva.....	12
1.4. Los océanos Primitivos	15
1.5. Las arcillas y su papel en el Origen de la Vida	15
1.5.1. Estructura de las Arcillas	16
1.5.1.1. Estructura de la Montmorillonita.....	18
1.5.2. Algunas propiedades de las arcillas	19
1.5.2.1. Cargas en las Arcillas	19
1.5.2.2. Hidratación de las arcillas.....	19
1.5.2.3. Adsorción	20
1.5.2.4. Catálisis	21
1.5.3. Las arcillas en estudios de Química Prebiótica.....	22
1.6. La radiación como fuente de energía en la Tierra Primitiva	24
1.7. Los ácidos carboxílicos en los estudios prebióticos	27
CAPÍTULO SEGUNDO.....	30
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	30
2.1. Purificación del agua y del material.....	30
2.1.1. Purificación del Agua	30
2.1.2. Limpieza del material de vidrio	30
2.1.3. Reactivos químicos empleados.....	31
2.2. Preparación de las muestras.....	31
2.2.1. Preparación de las muestras sin arcilla	31
2.2.2. Preparación de las muestras con arcilla	31

2.3. Irradiación de las muestras	31
2.4. Dosimetría.....	32
2.5. Análisis de las muestras ..	32
2.5.1. Cromatografía de gases.....	33
2.5.2. Cromatografía de gases-espectometría de masas.....	33
2.5.3. Determinación de CO ₂	34
2.5.4. Análisis por Espectroscopía de Infrarrojo (IR).....	34
CAPÍTULO TERCERO.....	35
RESULTADOS.....	35
3.1. Identificación de ácidos carboxílicos en la solución irradiada sin arcilla. ...	35
3.2. Formación de ácidos carboxílicos en presencia de Montmorillonita de Sodio.	38
3.3. Espectroscopía en el Infrarrojo	40
3.4. Producción de CO ₂	42
CAPÍTULO CUARTO.....	44
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	44
4.1. Mecanismos de formación de los ácidos carboxílicos.....	44
4.1.1. Reacciones que se llevan al cabo sin arcilla	45
4.1.2. Reacciones que se llevan al cabo en presencia de arcilla.....	48
4.2. Importancia de los ácidos carboxílicos	49
4.3. Posible papel de la Radiación en la Evolución Química.....	52
4.4. Importancia de las reacciones en presencia de Montmorillonita.	54
CONSIDERACIONES FINALES.....	55
BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA	56
APÉNDICE.....	65
A. Obtención del agua Tridestilada.....	65
B. Preparación de ésteres	65
ÍNDICE GENERAL	66