

11 00366



*Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología*

Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM

**SINTESIS DE COMPUESTOS NITROGENADOS EN  
SISTEMAS HIDROTERMALES SUBMARINOS  
SIMULADOS.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A :**

**BIOL. FANNY REISMAN MOUSSAN**

DIRECTOR DE TESIS: RAFAEL NAVARRO-GONZÁLEZ

MEXICO, D. F.

2002

i

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**El presente trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección del Dr. Rafael Navarro-González, con el apoyo de los siguientes proyectos: CONACYT-UNAM (programa del fondo para el fortalecimiento de la infraestructura científica y tecnológica del proyecto No. F323-M9211), DGAPA-UNAM programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación docente (in119999) y apoyo especial de la Coordinación de la Investigación Científica, UNAM.**

## Agradecimientos

**Al Dr. Rafael Navarro-González** por haber dirigido el presente trabajo de tesis haciéndolo posible en todos los sentidos: desde hacer real la existencia del reactor de elevada temperatura y alta presión con el que se pudo realizar la experimentación, hasta conducir este trabajo a su término.

**A Lilia Montoya Lorenzana** por haber compartido y colaborado en el desarrollo experimental que le dio cuerpo a este trabajo y que sin su apoyo hubiera sido difícil concluir.

**Al Dr. Martín Merino Ibarra** por su paciencia y apoyo y por alentarme a continuar a pesar de mi propio pesimismo.

**A la Dra. Sandra I. Ramírez Jiménez** por su tiempo invertido en mi capacitación técnica y a sus innumerables consejos académicos sin los cuales no hubiera podido capitalizar este esfuerzo.

**Al Dr. Alfonso Vázquez Botello** por haberme permitido dejar prendida la llama del deseo a superarme por el camino de la academia, a pesar de que mi vida parece tener verdaderamente otro camino.

**A la Dra. Elva Escobar Briones** por su apoyo para la realización del presente trabajo.

**Al Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM** por la formación profesional que me brindó.

**Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM** y a todo su personal, por las facilidades que como estudiante adscrita me han otorgado.

**A la M.C. Delphine Nna Mvondo y al M.C. José G. de la Rosa Canales** por sus valiosos comentarios para la escritura y corrección del presente trabajo.



**A mis compañeros del laboratorio** de Química de Plasmas y Estudios Planetarios: Sandra, Antígona, Delphine, Pepe, Lilia, Itzel, Octavio y Paola por compartir conmigo sus conocimientos y sobre todo su amistad.

**Al Sr. Salvador Ham Lizardi** por la realización tan diligente de los reactores de vidrio utilizados.

**Al Sr. Ángel Granados, al Sr. José Rangel, al Sr. Salvador Valle y al Sr. Adrián Osuna,** por su ayuda en la instalación mecánica y eléctrica del reactor utilizado en este trabajo.

**A Norma H. Suazo, Guadalupe Godoy, Gabriela Almaraz, Ignacio Palomar, Sergio Castillo y Alejandro Granados,** por su apoyo para el desarrollo de las actividades relacionadas con el posgrado en Ciencias del Mar.

**Al Ing. Teodoro Hernández,** del laboratorio de Geoquímica Isotópica (IGF-UNAM) por pulverizar, tamizar y facilitar el análisis del material utilizado como catalizador.

**A la Dra. Elena Lounejeva** quien permitió que la M.C. María Angélica del C. Arias Herrerías del laboratorio de Rayos X (IGF-UNAM) realizara los análisis del material y así asegurar con su trabajo que el material con el que se experimentara fuera realmente pirita.

**Al Q. Rufino Lozano Santa Cruz,** del laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del departamento de Geoquímica del IG-UNAM, por haber realizado el análisis y la caracterización química de la pirita con la que se trabajó.

## **DEDICATORIA.**

**A Federico Luna Alcocer** con todo mi amor, por su apoyo, paciencia, amistad, comprensión y sobre todo por ser un gran compañero y esposo.

**A mis hijos Daniel y Allison así como a Devi y Christian,** por ser un gran motivo para superarme cada día.

**A mis padres Feliciano Reisman Damm y Alicia Moussan Mezrahi,** quienes fomentaron en mi el deseo de superación y me han ayudado a lo largo de mi vida.

**A Sally y Raquel,** quienes además de ser mis hermanas han sido grandes amigas.

# Contenido

	Pág.
<b>1.- INTRODUCCION</b> .....	1
1.1. La atmósfera de la Tierra primitiva.....	1
1.2. El océano en la Tierra primitiva.....	5
1.3. Sistemas hidrotermales .....	8
1.4. Fijación de la molécula de nitrógeno en un ambiente moderadamente reductor y/o neutro.....	17
1.5. Origen de la vida en la Tierra Primitiva.....	21
1.6. Formación de moléculas biológicamente importantes a partir de cianuro de hidrógeno.....	24
1.7. Formación de moléculas biológicamente importantes a partir de monóxido de nitrógeno.....	29
<b>2.- OBJETIVOS</b> .....	35
2.1. Objetivo General.....	35
2.2. Objetivos particulares.....	35
<b>3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	36
3.1. Metodología.....	36
3.2. Preparación de la mezcla de gases simuladora de la fase gaseosa del sistema hidrotermal.....	37
3.3. Descripción del reactor utilizado para simular el sistema hidrotermal submarino.....	41
3.3.1. Lavado del reactor simulador del sistema hidrotermal submarino. ....	42
3.4. Preparación del sistema hidrotermal simulado.....	42
3.5. Introducción de los reactantes al reactor simulador de la ventila hidrotermal.....	43
3.6. Determinación de los parámetros del experimento de simulación.....	44
3.7. Extracción de los compuestos gaseosos generados en el sistema hidrotermal simulado.....	44
3.8. Condiciones del análisis cualitativo de la fase gaseosa del sistema	

hidrotermal simulado.....	46
<b>4.- RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>50</b>
4.1. Simulación de sistemas hidrotermales sin pirita.....	50
4.2. Experimentos con pirita.....	52
4.3. Fase gaseosa 100% CO <sub>2</sub> .....	54
4.4. Fase gaseosa 100% CH <sub>4</sub> .....	56
4.5. Mezcla medianamente reducida (CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> ).....	60
4.6. Perspectivas.....	65
<b>5.- CONCLUSIONES.....</b>	<b>68</b>
<b>6.- APENDICE A (Espectros de masas).....</b>	<b>70</b>
<b>7.- APENDICE B (Caracterización química de la pirita).....</b>	<b>85</b>
<b>8.- BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>89</b>

## Resumen.

El planeta Tierra fue formado por acreción de materiales sólidos que se condensaron a partir de la nebulosa solar primitiva. La atmósfera primaria estaba compuesta principalmente de hidrógeno molecular y helio, así como de trazas de otros compuestos como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  y agua. Sin embargo, dicha atmósfera se perdió debido al intenso viento solar, siendo remplazada por una atmósfera secundaria rica en dióxido de carbono que surgió del degasamiento interno del planeta y la acreción de volátiles aportados por la colisión de cometas y asteroides, la cual ha ido evolucionado hasta nuestros días. Al disminuir los impactos de asteroides y meteoritos en la Tierra primitiva, la temperatura y presión descendieron, lo cual permitió que el vapor de agua que se encontraba presente en la atmósfera se condensara, formando océanos líquidos y dejando una atmósfera rica en dióxido de carbono y trazas de nitrógeno.

Los sistemas hidrotermales son sitios dinámicos en donde es posible sintetizar una gran variedad de moléculas biológicamente importantes. La evidencia de actividad química en dichos sistemas submarinos en la Tierra primitiva no se conoce, pero por medio del estudio de algunos fósiles de microorganismos y sedimentos de rocas se ha llegado a ciertas aproximaciones. Debido a la presión y a la temperatura elevada que se encuentran en el interior del sistema hidrotermal, algunos compuestos como el agua el dióxido de carbono y el metano modifican algunas de sus propiedades físicas, tales como la densidad y la viscosidad adquiriendo propiedades de fluido supercrítico, lo

cual facilita la disolución de compuestos orgánicos que no se podrían disolver en condiciones normales.

Para simular un sistema hidrotermal submarino de la Tierra Primitiva, en este trabajo se utilizó un reactor de alta temperatura y presión. En él se introdujo una fase acuosa ( $\text{H}_2\text{O}$  degasificada), una fase mineral que sirve como catalizador (pirita  $\text{FeS}_2$ ) y una fase gaseosa (compuesta por diferentes mezclas de gases). Los compuestos orgánicos gaseosos producidos en el sistema hidrotermal simulado se separaron e identificaron por métodos acoplados de análisis, como son la cromatografía de gases (CG) y la espectrometría de masas (EM). Los productos identificados fueron hidrocarburos, tioles, compuestos oxigenados y dos compuestos nitrogenados: el cianuro de hidrógeno ( $\text{HCN}$ ) y el acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{-CN}$ ). Esto nos hace pensar que las ventías hidrotermales pudieron haber sido sitios idóneos para la síntesis abiótica de compuestos orgánicos nitrogenados biológicamente importantes en la Tierra Primitiva. Además evaluamos el papel que juega la Pirita como catalizador reactivo en la fijación abiótica del nitrógeno.



## 1. INTRODUCCION

### 1.1. La atmósfera de la Tierra primitiva

Los planetas telúricos o internos, como la Tierra, fueron formados por acreción de materiales sólidos que se condensaron a partir de la nebulosa solar primitiva. La atmósfera primaria capturada por la Tierra primitiva estaba compuesta principalmente por hidrógeno molecular ( $H_2$ ), helio (He) y rastros de otros compuestos, como metano ( $CH_4$ ), amoníaco ( $NH_3$ ) y agua ( $H_2O$ ) (Canalas *et al.*, 1968). Sin embargo, la atmósfera primaria se perdió debido al intenso viento solar, causando una gran erosión a la atmósfera e incluso la pérdida de gases pesados como los gases nobles (Gaffey, 1997). Consecuentemente, la atmósfera primaria fue remplazada por una atmósfera secundaria que surgió del degasamiento interno del planeta y la acreción de volátiles aportados por la colisión de cometas y asteroides. La atmósfera secundaria ha seguido evolucionando hasta nuestros días.

La composición de la atmósfera secundaria de la Tierra jugó sin duda un papel muy importante en la evolución química y en el surgimiento de la vida. En 1938, el bioquímico soviético Oparín fue el primero en proponer que dicha atmósfera estuvo constituida por gases reductores. Estas consideraciones fueron retomadas por Urey (1952), primer investigador en proponer un modelo cuantitativo en el que los principales componentes atmosféricos eran el hidrógeno molecular ( $H_2$ ), el amoníaco ( $NH_3$ ), el metano ( $CH_4$ ) y el vapor de agua ( $H_2O$ ). Dichos compuestos estaban contenidos en las nubes de gas y polvo de las cuales probablemente se formó el Sistema Solar y en donde abundaba el hidrógeno molecular (Gaffey, 1997). En 1953,

Miller apoyó fuertemente la idea de una atmósfera primitiva reductora, demostrando experimentalmente la síntesis abiótica de moléculas biológicamente importantes a partir de una mezcla de gases reductores y bajo la acción de descargas eléctricas. Entre la gran cantidad de compuestos orgánicos sintetizados se obtuvieron como productos primarios el cianuro de hidrógeno y aldehídos (RCOH); dichos compuestos primarios pueden reaccionar produciendo aminoácidos, mediante la reacción de Strecker (Miller, 1953; Miller y Urey, 1959). La Figura 1.1 muestra un esquema del experimento de Miller.

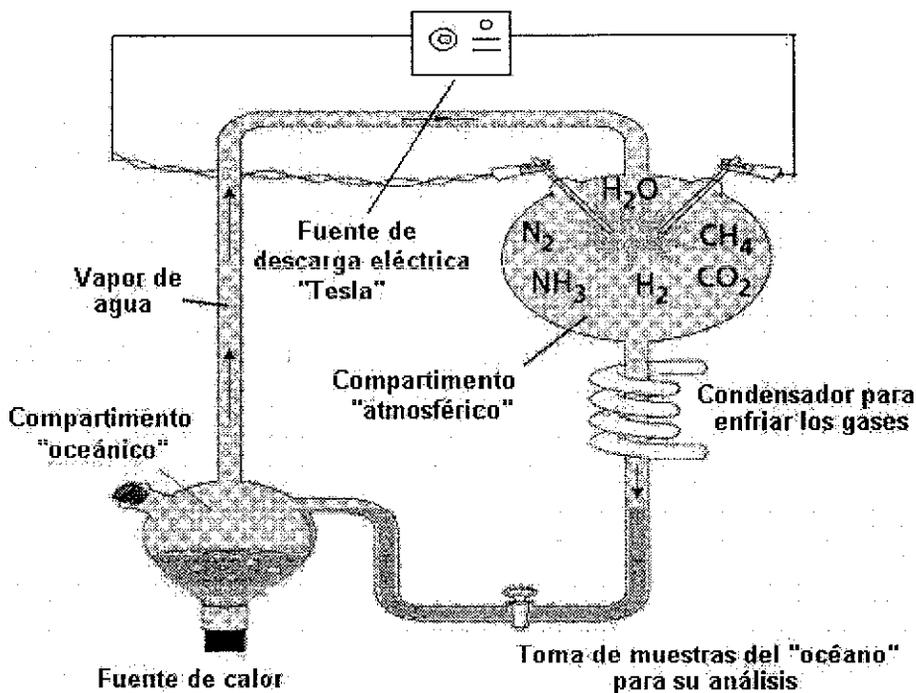


Figura 1.1. Representación esquemática de los experimentos de Miller, adaptada de Miller *et al.*, 1953.

Sin embargo, el metano y el amoníaco no pudieron haber estado presentes en la atmósfera de la Tierra primitiva ya que los gases volcánicos modernos están relativamente oxidados (dióxido de carbono y nitrógeno) (Kasting, 1993(a)). Los gases volcánicos modernos están en equilibrio térmico con los magmas (formados de cuarzo

fayalita y magnetita) a 1200°C (Kasting, 1993(a)). En ausencia de una fuente volcánica de metano y amoníaco, la atmósfera, al final del bombardeo de meteoritos y cometas, se enriqueció en dióxido de carbono y nitrógeno molecular, así como de trazas de monóxido de carbono (CO), de hidrógeno molecular, de gases reductores del azufre (sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S)) y de hidrocarburos (Miller y Urey, 1959).

Al disminuir los impactos de asteroides y meteoritos en la Tierra primitiva, la temperatura y presión descendieron, lo cual permitió que el vapor de agua que se encontraba presente en la atmósfera, se condensara formando océanos líquidos y dejando una atmósfera rica en dióxido de carbono y trazas de nitrógeno (Navarro-González *et al.*, 2001(a)). Los impactos de meteoritos y cometas, así como los relámpagos afectaron sensiblemente la composición de la atmósfera produciendo una gran variedad de compuestos nitrogenados y monóxido de carbono, los cuales eran arrastrados hacia los océanos donde seguían reaccionando (Kasting, 1993(b)). La temperatura en la superficie era menor a 85°C, lo cual permitió la síntesis de compuestos biológicamente importantes (Holland, 1984).

Otro argumento a favor de una atmósfera primitiva rica en dióxido de carbono, es la comparación con las atmósferas de los planetas telúricos actuales, Marte y Venus. En Venus el contenido de CO<sub>2</sub> es del 97% y en Marte del 95%, aun cuando en la Tierra actual sólo hay 0.08% de CO<sub>2</sub> (Mason, 1991). Esta diferencia se debe, sin duda, a que en Venus y Marte no existen los sistemas amortiguadores del dióxido de carbono atmosférico. Es decir, no existe agua en forma líquida ni organismos fotosintéticos que consuman CO<sub>2</sub>, por lo que tal vez se han conservado intactas en aquellos planetas las presiones parciales de este gas desde el origen del Sistema

Solar (Mason, 1991). Algunos investigadores han estimado que si todo el dióxido de carbono fijado en los sedimentos terrestres y marinos fuera liberado hacia la atmósfera, aproximadamente  $10^{23}$  gramos de  $\text{CO}_2$ , ésta tendría una composición cercana al 98% de este gas y una presión total cercana a 60 atm en la superficie, semejante a la atmósfera de Venus (Mason, 1991). La disminución en la presión de la atmósfera primitiva terrestre de 100 atm (compuesta principalmente de  $\text{CO}_2$ ) a 1 atm (compuesta principalmente de nitrógeno molecular) se calcula que duró varios cientos de millones de años (Kasting, 1993(a)). La presión parcial del dióxido de carbono era de 100 a 1000 veces mayor a la que se presenta actualmente en el planeta (0.08 atm) (Owen *et al.*, 1979).

La composición de la atmósfera primitiva de la Tierra sigue siendo un tema de debate, particularmente con respecto al estado de oxidación del carbono y del nitrógeno. Pero lo más destacado es que no existía oxígeno molecular libre en la atmósfera del planeta hasta hace aproximadamente 2.2 mil millones de años (Ferris y Hagan, 1984). La ausencia de oxígeno molecular significa, por lo tanto, la falta de una capa de ozono. Esto sugiere que la intensidad solar por radiación ultravioleta en la superficie de la Tierra primitiva era significativamente mayor que en la actualidad, lo que hacía que se incrementara la descomposición fotoquímica de los gases que componían la atmósfera ( $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ ), produciendo óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ) (Ferris y Hagan, 1984).

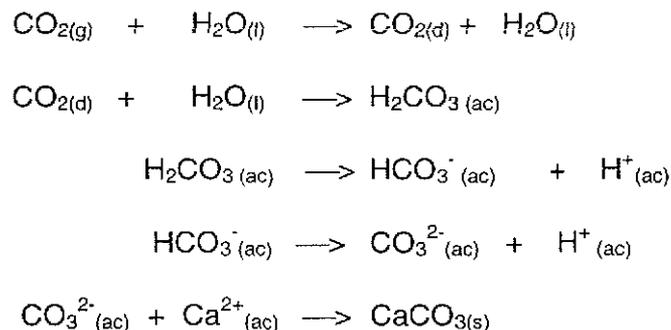
## 1.2. El océano en la Tierra Primitiva

Una vez que la fase principal de creación de la atmósfera terminó, la temperatura en la superficie de la Tierra primitiva descendió considerablemente, por lo que el vapor de agua de la atmósfera se condensó y cayó hacia la superficie en forma de lluvia formando el océano (Kasting, 1993(b)). La presencia de rocas sedimentarias datadas en 3800 millones de años sugiere que para esa época ya existían océanos (Schidlowski *et al.*, 1979). Sin embargo, no queda claro el estado físico del agua de los océanos para las épocas más tempranas. Probablemente, los océanos se formaron varias veces y constantemente eran vaporizados debido a los grandes impactos de meteoritos y cometas (Kasting, 1993(a)). Se han sugerido temperaturas superficiales entre 80 – 100 °C para épocas anteriores a los 3900 millones de años y de 30 a 50°C para hace 3500 millones de años (Chang, 1994).

Se estima que la descarga aproximada de agua de la atmósfera hacia el océano fue de  $2.5 \times 10^{13}$  mol  $\text{H}_2\text{O}$  año<sup>-1</sup>, cuando la temperatura de la superficie fue menor a 85°C, por lo que los cuerpos líquidos en la superficie de la Tierra crecieron rápidamente y cubrieron casi la totalidad de la superficie del planeta. La lluvia de agua arrastraba algunos minerales hacia el océano, los cuales originaban cationes metálicos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  con una tasa de  $0.9 \times 10^{16}$  gr año<sup>-1</sup> (Holland, 1984). La salinidad en el océano primitivo era cercana a la actual (35 gr l<sup>-1</sup>) y tenía especies solubles de nitrógeno ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ ), carbón ( $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ ) y azufre ( $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{S}^{2-}$ ) (Bada y Miller, 1968).

El océano de la Tierra primitiva y algunos otros cuerpos de agua estaban sujetos a los procesos de amortiguamiento debidos al sistema del dióxido de carbono y presentaban un pH que estaba probablemente cercano al de los océanos modernos (pH 8 - 8.5), o por lo menos alrededor de la neutralidad (Kasting, 1991). El agua líquida de los océanos probablemente se empleó como un disolvente o como un medio para la redistribución de los compuestos que se producían en la atmósfera (Ferris y Hagan, 1984).

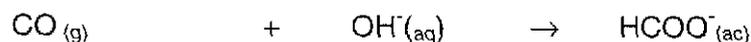
La concentración del dióxido de carbono fue disminuyendo considerablemente en la atmósfera de la Tierra primitiva debido a que era relativamente soluble en agua, lo cual le permitió ser arrastrado hacia los océanos en donde empezó a formar minerales de carbonatos (calcita y aragonita). Cuando el dióxido de carbono atmosférico interactúa con el agua de los océanos, se producen los siguientes equilibrios (Getoff *et al.*, 1960).



En donde los subíndices significan: (g) gas, (d) disuelto, (l) líquido, (ac) acuoso y (s) sólido.

En la cadena de equilibrios químicos anteriores, se puede observar que al interactuar el dióxido de carbono gaseoso atmosférico con el agua del océano, se produce el dióxido de carbono disuelto, el cual sufre una reacción de hidratación para formar al ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Cabe mencionar que esta última reacción es poco cuantitativa pero se ve favorecida por la rápida disociación de dicho ácido a bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). En el medio marino, el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) se presenta en dos formas cristalinas, la calcita y la aragonita. La primera es más abundante, debido a que su constante de formación es mucho más grande que la de la aragonita. El sistema del dióxido de carbono es el encargado de fijar el pH, la capacidad amortiguadora del agua y en gran medida la alcalinidad de ésta (Getoff *et al.*, 1960).

El monóxido de carbono (CO) producido por los impactos de meteoritos y asteroides en la atmósfera y superficie de la Tierra primitiva, se concentraba en la superficie del océano, formando CO disuelto, el cual podía reaccionar irreversiblemente con el agua para generar iones formiatos ( $\text{HCOO}^-$ ) (Bar-Nun y Hartman, 1978). A continuación se muestra esta reacción, la cual depende de la presión parcial atmosférica de CO, del pH del medio acuoso y sobre todo de la temperatura (Miller y Orgel, 1974).



Otros compuestos atmosféricos eran producidos por relámpagos y por la radiación ultravioleta a partir del dióxido de carbono y del nitrógeno molecular de la atmósfera de la Tierra primitiva, tales como los óxidos de nitrógeno, NO (óxido nítrico),

N<sub>2</sub>O (óxido de dinitrógeno) y NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno) (Navarro-González *et al.*, 2001(a)).

### 1.3 Sistemas hidrotermales.

Al final de los años setenta, se descubrieron sistemas hidrotermales en los fondos marinos, lo cual atrajo la atención de los investigadores interesados en el tema del origen de la vida. Los primeros estudios de estos sistemas demostraron que son centros de dispersión y de actividad volcánica producidos por el movimiento de placas tectónicas (Ingmanson y Dowler, 1981). Ingmanson y Dowler (1977) realizaron el primer estudio sobre sistemas hidrotermales en el Mar Rojo y los propusieron como sitios idóneos para el surgimiento de vida, debido a las características que observaron: estos sitios no eran estériles, presentaban ambientes reductores en donde no existe oxígeno libre, contenían mucho metano y etano y la temperatura detectada era alta (60°C). La temperatura de los alrededores de un sistema hidrotermal se encuentra en el intervalo de 700 a 0°C desde la salida del magma hasta los primeros 3 kilómetros (Sanders, 1986) y tienen una salinidad de 35 a 60 g/l (Kelley y Delaney, 1987). En los fluidos de los sistemas hidrotermales y de otras zonas geotérmicas activas de la Tierra se ha detectado la presencia de fosfatos y pirofosfatos (Nisbet y Sleep, 2001). Inclusive en algunos sistemas hidrotermales localizados cerca de la península de Kamchatka en Rusia, se han detectado concentraciones apreciables de tiocianatos y ferrocianuros, compuestos que pueden conducir a la formación del ácido cianhídrico (Dowler e Ingmanson, 1979).

En la Tierra actual la mayor parte de la corteza oceánica nueva es formada a partir de basalto que fluye de los centros de dispersión de las cordilleras mesoceánicas. El basalto también es producido en las ventilas hidrotermales submarinas, en donde se ha estimado una producción de hasta el 99% del material líquido (Holm y Hennessey, 1992).

Los sistemas hidrotermales se clasifican en seis clases de acuerdo a su formación tectónica y al ambiente marino que los rodea: sistemas libres de sedimento en los ejes y en los centros de dispersión de las placas tectónicas, sistemas abiertos con sedimento en los ejes y sobre los centros de dispersión, sistemas libres de eje en los costados de los centros de dispersión y dentro de las cuencas oceánicas, sistemas asociados con cuencas y centros de dispersión, sistemas en los puntos calientes "hot spots" y sistemas asociados a las zonas de subducción (Holm y Hennessey, 1992).

Los sistemas hidrotermales son sitios dinámicos en donde es posible sintetizar una gran variedad de moléculas biológicamente importantes como por ejemplo el cianuro de hidrógeno (Holm, 1992), debido primeramente a un gradiente físico de temperatura entre el magma (700°C) y el agua del fondo marino (0°C). Este gradiente permite el enfriamiento rápido del magma además de facilitar la incursión y concentración de gases como H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, HCl, HF, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub> en este material (Burnham, 1979). Entre este tipo de sistemas los más abundantes son las chimeneas negras, las cuales emiten óxidos de hierro y magnesio, así como compuestos azufrados.

La presencia de sistemas hidrotermales en el fondo de los océanos es una consecuencia de la inyección de magma del centro de la Tierra hacia la superficie tectónica y de su posterior enfriamiento y solidificación. Estos procesos generan temperaturas arriba de los 600°C y presiones de hasta 400 atm. (Shock, 1992). La Figura 1.2 muestra la salida del magma (250 a 400°C) y la zona de recarga de una ventila hidrotermal submarina.

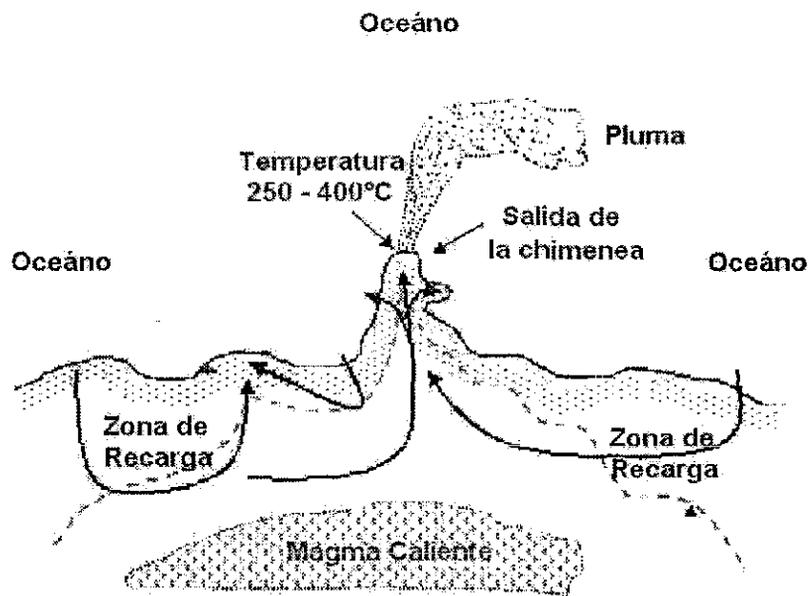


Figura 1.2. Representación esquemática de una ventila hidrotermal, tomada de Nils y Remy, 1992.

Debido a la elevada presión y a la temperatura que se detectan en el interior del sistema hidrotermal, el agua modifica algunas de sus propiedades físicas tales como la viscosidad y la densidad, las cuales disminuyen adquiriendo propiedades de fluido supercrítico, lo cual facilita la disolución de compuestos orgánicos que no se podrían disolver en condiciones normales. El agua en los sistemas hidrotermales submarinos puede alcanzar una temperatura de hasta 600°C (Johnson y Norton, 1991) y una presión de hasta 750 atm. Al actuar en este caso como un fluido supercrítico, la

densidad de este compuesto disminuye a  $0.3323 \text{ g cm}^{-3}$  bajo dichas condiciones (Johnson y Norton, 1991).

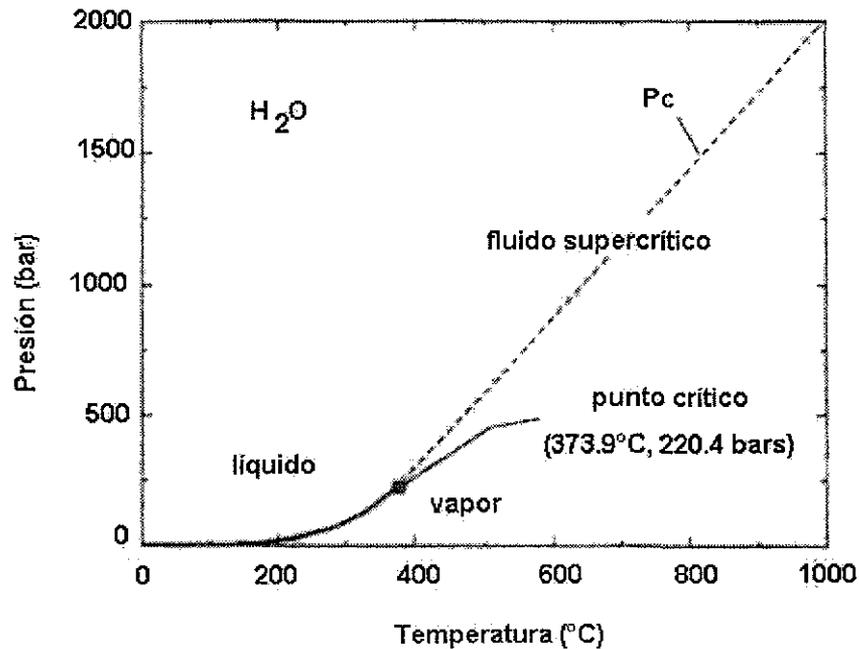


Figura 1.3. Diagrama de fases para el agua, adaptado de Shock, (1992).

La Figura 1.3 muestra el diagrama de fases para la molécula del agua. Es posible observar que a partir de una temperatura  $373.9^{\circ}\text{C}$  y una presión de  $220.4 \text{ atm}$  se considera que el agua adquiere propiedades de fluido supercrítico. En la Tabla 1.1, se enlistan los compuestos comunes que emanan de un sistema hidrotermal y pueden adquirir propiedades de fluido supercrítico. El dióxido de carbono también adquiere características de fluido supercrítico ( $T=31^{\circ}\text{C}$  y  $P=73$ ) convirtiéndose en un excelente disolvente de compuestos orgánicos, lo cual favorece la migración de éstos compuestos hacia el exterior del sistema hidrotermal (Sakait *et al.*, 1990). Algunos otros compuestos, como el metano, son descompuestos térmicamente dentro de los fluidos hidrotermales, generando principalmente hidrocarburos (Shock, 1992).

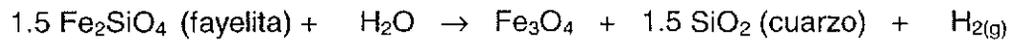
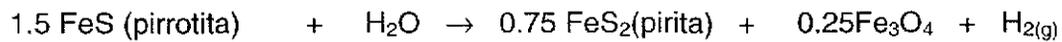
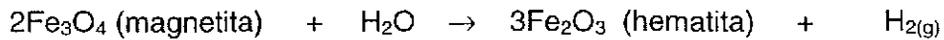
**Tabla 1.1.** Temperaturas y presiones críticas de los constituyentes más comunes de los fluidos hidrotermales.

Compuesto	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (bar)
Agua	H <sub>2</sub> O	18	374.2	218
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	44	31	73
Metano	CH <sub>4</sub>	16	-82	46
Sulfuro de hidrógeno	H <sub>2</sub> S	34	100	89
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	2	-240	13
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	17	132	112
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	28	-147	34
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	32	48
Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28	10	51
Acetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26	36	62
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	97	42
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	289	49
Monóxido de carbono	CO	28	-139	35
Cianuro de hidrógeno	HCN	27	184	49
Cianógeno	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	52	127	-
Dióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	64	158	78
Cloruro de hidrógeno	HCl	36	51	82
Fosfinas	PH <sub>3</sub>	34	51	65
Oxido nitroso	N <sub>2</sub> O	44	37	72
Oxido nítrico	NO	30	-93	64
Dióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	46	158	100
Azufre	S	32	1040	116

\*Tomada de Bernad, 1992.

Los minerales presentes en los sistemas hidrotermales se depositan en los pisos oceánicos y/o se vuelven a disolver para formar cationes. Los minerales más comunes son la calcita (CaCO<sub>3(s)</sub>), la aragonita (CaCO<sub>3(s)</sub>) la apatita (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (OH, F, Cl), la galena (PbS), la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), la pirita (FeS<sub>2</sub>), la pirrotita (FeS), el cuarzo (SiO<sub>2</sub>), etc. (Shock, 1992). Algunos de estos minerales pueden

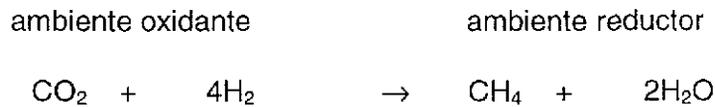
sufrir fácilmente reacciones de oxido-reducción generando nuevos minerales (Shock, 1992) y producir un ambiente muy reductor. A continuación se muestran algunos ejemplos de tales reacciones.



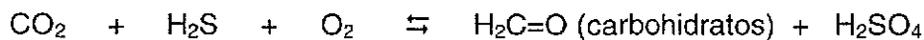
Los principales cationes que se han detectado en los fluidos hidrotermales provienen de los siguientes elementos: Ba, Li, K, Rb, Cs, Be, Ca, B, Al, As, Se, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Co, Ag, Pb, Mg, etc. Es importante mencionar que a temperaturas de 500°C la neutralidad del agua desciende dos unidades de pH debido a que se modifican las constantes de equilibrio del sistema del dióxido de carbono con la temperatura y la salinidad (Michard *et al.*, 1983). El pH ácido del fluido supercrítico lo adquiere al calentarse y depositar minerales de magnesio, calcio y sulfato (Bischoff y Seyfried, 1978).

Para la formación de hidrocarburos en las ventilas hidrotermales se requiere de una temperatura de entre 60 y 400°C, una presión cercana a 100 bar y minerales catalizadores que proporcionen un ambiente reductor (pirita) (Prince, 1976). Estos compuestos pueden ser saturados como el metano y el etano, insaturados como el etileno y el acetileno o aromáticos como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's por sus siglas en ingles) (Connolly, 1966; Sanders, 1986). Es importante mencionar que los fluidos del sistema hidrotermal pueden contener compuestos reductores como hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. (Shock, 1988).

Una explicación por la que el dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  es la forma dominante del carbono en los sistemas hidrotermales submarinos actuales y no el metano, puede ser que el equilibrio termodinámico entre estas dos especies ocurre solo arriba de  $600^\circ\text{C}$ , 500 bars y en ambientes reductores ricos en hidrógeno, como lo muestra el siguiente equilibrio (Shock, 1992). Dicho equilibrio es reversible a altas temperaturas y se ve favorecido por la presencia de catalizadores minerales como la Pirita.



En los sistemas hidrotermales se han detectado una gran variedad de bacterias termófilas, ya que sobreviven a temperaturas mayores a  $65^\circ\text{C}$ . En los alrededores de las ventilas hidrotermales existen comunidades únicas de bacterias Archaea que no utilizan la energía solar, ni llevan a cabo el proceso de fotosíntesis. La cadena alimenticia de estos microorganismos está basada en la presencia abundante de sulfuro de hidrógeno y dióxido del carbono, los cuales son utilizados por las bacterias para la síntesis de biomoléculas, como los carbohidratos. Las bacterias son los productores primarios en estas comunidades y ellos, a su vez, son consumidos directamente por animales o se encuentran en relación simbiótica con éstos. La siguiente reacción muestra la síntesis de carbohidratos a partir de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno (Lalli y Parsons, 1983).



La evidencia de actividad química en los sistemas hidrotermales submarinos en la Tierra primitiva no se conoce, pero por medio del estudio de algunos fósiles de microorganismos y sedimentos de rocas se ha llegado a ciertas aproximaciones. Por ejemplo, se han detectado fósiles de microorganismos y rocas en volcanes submarinos en el Océano Pacífico cuya formación se estima en aproximadamente 3.5 mil millones de años (Hodgson y Lidon, 1977). Las rocas sedimentarias más antiguas (3.8 millones de años) en este tipo de lugares se han encontrado en Isua, Groenlandia. Estas rocas son de características metamorfas con un contenido apreciable de sulfuros y hierro similares a las producidas por las chimeneas negras (Appel, 1979). Estas evidencias son un argumento para modelar a una ventila hidrotermal submarina de la Tierra primitiva con miras a explorar los resultados en el ambiente del origen de la Vida.

Algunos investigadores han planteando modelos para el origen de la vida soportados en sistemas hidrotermales, como John Corliss (1981), quien propone a las ventilas hidrotermales como un "reactor vivo". Su modelo se basa en gradientes de temperatura, pH y la presencia de algunos minerales catalizadores, como las arcillas de montmorillonita, hidróxido de hierro, manganeso, zeolitas y sulfuros. Los gases que componen su sistema hidrotermal primitivo son:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ . En este modelo, el agua se hizo circular a través del sistema, transportando sustancias disueltas de la zona de mayor temperatura (+ 700°C) a las zonas intermedias o de menor temperatura (80°C). En él se detecta la formación de aminoácidos, purinas, pirimidinas, ion amonio, amoniaco, sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), monóxido de carbono, ácido cianhídrico, etc. Estos compuestos pueden conducir a la formación de monómeros que constituyen a los polipéptidos y polinucleótidos.

Shock (1988) realizó modificaciones al modelo del sistema hidrotermal de Corliss (1981), sugiriendo que no es posible que en la Tierra primitiva, la atmósfera y el océano tuvieran características reductoras. El propone en su modelo un ambiente neutro ( $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ ) para la fijación del carbono y del nitrógeno, en el cual introduce un mineral reductor llamado pirita ( $\text{FeS}_2$ ). A partir de este medio ambiente se pueden obtener diferentes compuestos, como aminoácidos, pirimidinas y purinas (Holm, 1992).

El estudio detallado de los sistemas hidrotermales es importante debido a que se considera que fueron áreas potenciales para el surgimiento de la vida en la Tierra primitiva, basándose en los siguientes argumentos (Ingmanson y Dowler, 1981):

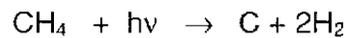
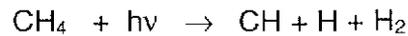
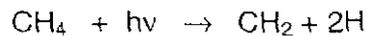
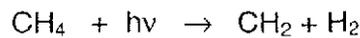
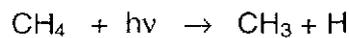
- Los organismos más primitivos que se conocen están presentes en estos sistemas.
- Los gases que emanan de estos sistemas son similares a los que formaron a la atmósfera de la Tierra primitiva, que iban de neutros a moderadamente reductores, aptos para el surgimiento y el mantenimiento de la vida.
- Los sistemas hidrotermales marinos y los sedimentos profundos del mar en la Tierra primitiva eran los únicos lugares en donde la vida primitiva estaba protegida de los impactos de meteoritos y de la vaporización parcial del océano.

- Los gases más comunes que emanan de los sistemas hidrotermales ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$ ) se encuentran en condiciones que permiten alcanzar propiedades de fluidos supercríticos, lo cual hace que sean buenos disolventes de compuestos orgánicos. Pudieron por lo tanto favorecer muchas reacciones químicas importantes que eventualmente condujeron al origen de la vida.

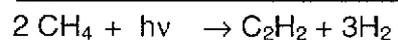
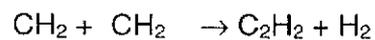
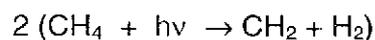
#### **1.4. Fijación de la molécula de nitrógeno en un ambiente moderadamente reductor y/o neutro.**

La fijación del nitrógeno es el proceso por medio del cual el nitrógeno molecular es convertido en formas reactivas de nitrógeno. En condiciones atmosféricas normales (presión 1 atm y temperatura 293 K), las moléculas de nitrógeno permanecen inertes debido a la gran estabilidad química que ellas presentan (Navarro-González, 2000). Un ambiente moderadamente reductor lo presenta una atmósfera compuesta principalmente de  $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$ ; en este tipo de atmósfera es relativamente fácil fijar el nitrógeno.

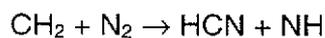
El nitrógeno es suficientemente estable a los procesos fotoquímicos y generalmente sólo participa en reacciones de fotólisis como un tercer cuerpo (Navarro-González, 2000, de la Rosa, 2001). Sin embargo, el metano es inestable al contacto con la luz ultravioleta de longitudes de onda menores a 145 nm. La descomposición fotoquímica del metano genera diferentes radicales, como por ejemplo  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  y  $\text{H}$ . Los caminos de fotólisis que sufre la molécula de metano se muestran a continuación (de la Rosa, 2001).

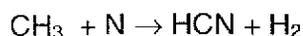


Las reacciones de formación del radical  $\text{CH}_2$  (metileno), son el principal camino de fotólisis de las moléculas de metano (Navarro-González, 2000). Al combinarse los radicales formados en la fotólisis del metano entre sí o con moléculas neutras, se originan diferentes hidrocarburos. Entre los más importantes se encuentran el etano ( $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ), propano ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ) y el butano ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ). Se generan otros hidrocarburos en menor proporción como el etileno ( $\text{CH}_2\text{=CH}_2$ ) y el acetileno ( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ). A continuación se muestra la síntesis del acetileno a partir de radicales carbeno (Ramírez, 1998, de la Rosa, 2001).

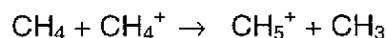
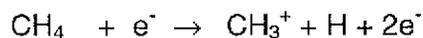
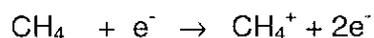
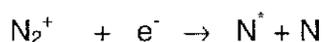
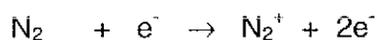


Los compuestos nitrogenados como el cianuro de hidrógeno pueden ser formados a partir de la reacción de radicales  $\text{CH}_2$  y el nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ) o bien por la reacción radical-radical entre  $\text{CH}_3$  y el  $\text{N}$ , como se muestra a continuación (Ramírez, 1998).





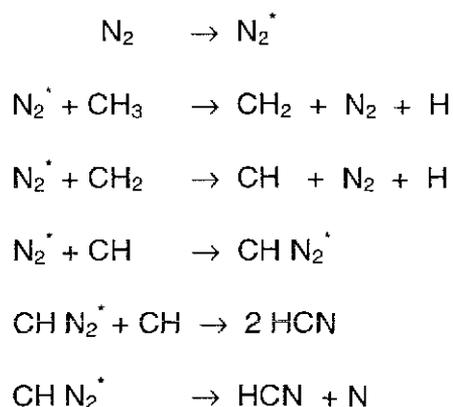
En los procesos radioquímicos el efecto de la radiación ionizante entre las moléculas de nitrógeno promueve su disociación. Por otro lado, por este mismo proceso, los mecanismos de descomposición de la molécula del metano involucran la formación de iones y radicales, donde el principal ion formado a presión atmosférica es el  $\text{CH}_5^+$  (Navarro-González, 2000). La radiación ionizante genera electrones ( $e^-$ ) con la energía necesaria para ionizar a las moléculas del nitrógeno y del metano. Las especies iónicas formadas pueden sufrir reacciones ion-molécula formando radicales libres o entidades neutras. A continuación se muestran los procesos de ionización que sufren tanto la molécula del metano como la del nitrógeno, donde  $\text{N}$  y  $\text{N}^*$  son átomos de nitrógeno en estado basal y excitado respectivamente (Ramírez, 1998).



Los productos mayoritarios de la radiólisis del metano son  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  y el  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (Navarro-González, 2000). El rendimiento en la producción del cianuro de hidrógeno en mezclas moderadamente reductoras depende de la composición, presión, temperatura y energía que se deposite en la mezcla, obteniendo un máximo entre un

5 y 7% de metano en nitrógeno. El plasma formado por este proceso alcanza varios miles de grados centígrados y una presión cercana a las 30 atm (Navarro-González, 2000).

En los procesos de pirólisis, la descomposición térmica del metano ocurre cuando se alcanza la energía de activación de la molécula a  $423 \text{ kJ mol}^{-1}$  en el intervalo de temperatura de 900 a 2000 K (Navarro-González, 2000). El principal hidrocarburo de este proceso es el etano. Sin embargo, este último puede seguir descomponiéndose formando etileno y acetileno. La producción de cianuro de hidrógeno por pirólisis ha sido estudiada ampliamente por Rao *et al.*, (1967) con mezclas de nitrógeno (5%), metano (5%) y argón (90%) por medio de la generación de ondas de choque con una temperatura entre 1500 y 6000 K. En este experimento el cianuro de hidrógeno se forma a partir de 2500 K e incrementa su producción en un 20% a 5000 K. Los mecanismos de formación del cianuro de hidrógeno por el proceso de pirólisis se pueden explicar según el siguiente mecanismo (Navarro-González, 2000):



Las descargas eléctricas del tipo corona y relámpago en ambientes moderadamente reductores ( $\text{N}_2\text{-CH}_4$ ), han sido recientemente estudiadas por

Navarro-González *et al.*, (2001 (b)); Ramírez, (1998 y 2000) y de la Rosa, (2001). En esos trabajos se demuestra que este tipo de descargas genera plasmas (fríos y calientes respectivamente según el tipo de descarga), los cuales producen la temperatura suficiente para disociar a las moléculas del metano, produciendo radicales y iones altamente reactivos, los cuales, al combinarse, generan una gran variedad de hidrocarburos y nitrilos.

Una atmósfera compuesta principalmente por  $N_2$ - $CO_2$  es un medio ambiente neutro. Este tipo de atmósfera se presentó en el pasado de la Tierra, Marte y Venus primitivos (Nna Mvondo *et al.*, 2001) y ha jugado un papel muy importante en la formación de los materiales necesarios para el mantenimiento de la vida en la Tierra, produciendo los óxidos de nitrógeno (NO,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ), los cuales formaron fertilizantes (nitratos) por precipitación ácida (Kasting, 1993 (a); Navarro-González, 2001(a); Nna Mvondo *et al.*, 2001).

### **1.5. Origen de la vida en la Tierra Primitiva.**

Los estudios sobre el origen de la vida se centran actualmente en los acontecimientos químicos que tuvieron lugar en un período de tiempo comprendido entre mil millones de años después de la formación de la Tierra hasta hace aproximadamente 3500 millones de años (Gaffey, 1997). Este período de evolución química prebiótica fue suficiente para la aparición de cianobacterias, cuyos fósiles más antiguos se remontan a 3500 millones de años (Schopf, 1983). Tal vez la época más probable para el surgimiento de la vida en nuestro planeta se ubique entre 3800 y 3900 millones de años, cuando disminuyeron significativamente los impactos de meteoritos y cometas (entre dos y tres órdenes de magnitud) en la superficie de la Tierra (Chyba y

Sagan, 1992; Chyba, 1992). Estos impactos eran muy potentes y muy probablemente vaporizaban el océano entero o las capas superiores de éste impidiendo cualquier brote de vida, con excepción de algunas bacterias que vivían en los sedimentos marinos de los sistemas hidrotermales (Kasting (b), 1993).

Los impactos de meteoritos y asteroides sobre la superficie de la Tierra debieron tener una influencia muy importante en la evolución química y posiblemente se encargaron de frustrar el surgimiento de la vida durante algunos miles de años en el período de acesión de nuestro planeta (Maher y Stevenson, 1988). Por lo que, aunque la vida haya surgido varias veces en la primera parte de la historia de la Tierra, seguramente no sobrevivió hasta el final del periodo principal de bombardeo pesado (Chyba y Sagan, 1992). Sin embargo, estos impactadores proporcionaron al planeta sustancias orgánicas e inorgánicas importantes para el surgimiento y mantenimiento de la vida al interactuar con la atmósfera y la superficie de la Tierra primitiva (Chyba, 1992).

Las principales fuentes de energía en la Tierra primitiva que pudieron utilizarse para la síntesis prebiótica son la luz ultravioleta proveniente del Sol, las descargas eléctricas en las nubes de tormentas y de las plumas volcánicas, el calor emanado de los volcanes, las ondas de choque de los impactos de cuerpos extraterrestres, la radiación ionizante y el viento solar (Miller, 1953; Miller y Urey, 1959). De acuerdo a modelos de evolución estelar, el Sol era un 25 – 30% menos luminoso durante la época de formación del Sistema Solar (Canuto *et al.*, 1983). Por lo tanto, posiblemente los primeros océanos formados tenían una temperatura cercana a 238 K (-35°C), lo que implica un océano con una capa de agua congelada y de aproximadamente 1 Km

de grosor. Sin embargo, el efecto invernadero causado por el dióxido de carbono atmosférico pudo solucionar el problema de los océanos congelados, ya que este compuesto tiene la capacidad de convertir la energía infrarroja que proviene del Sol en energía calorífica (Bada *et al.*, 1994).

El problema más crítico para la síntesis prebiótica es, sin duda, la baja concentración de reactivos que existían en la Tierra primitiva. Una posible solución a este problema sugiere que los reactivos se concentraron por adsorción en superficies sólidas como los minerales de la arcilla. Las propiedades catalizadoras de estos minerales han sido estudiadas recientemente y se puede observar que jugaron un papel muy importante en el origen de la vida (Ferris y Hagan, 1984).

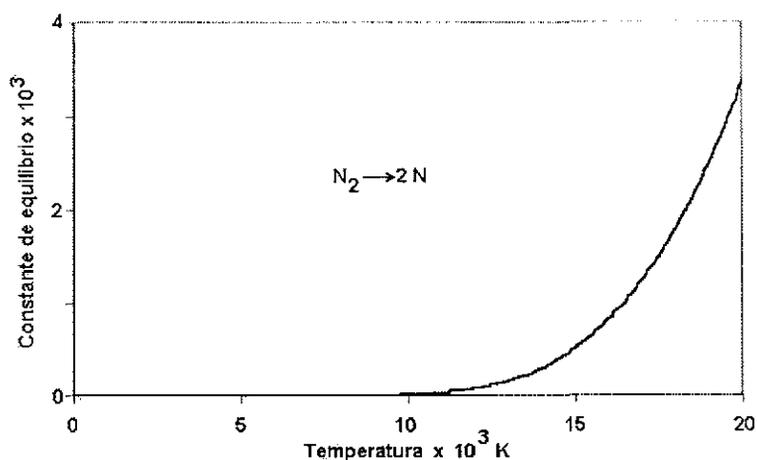
El origen químico de la vida se puede explicar si las reacciones fotoquímicas que implican a los gases de la atmósfera de la Tierra primitiva pudieran generar formaldehído (HCHO) y cianuro de hidrógeno, ya que a partir de estas moléculas se pueden generar carbohidratos, aminoácidos, purinas, pirimidinas y nucleótidos (Kasting, 1993 (b)). La formación del cianuro de hidrógeno es difícil, ya que se requiere romper el triple enlace de la molécula de nitrógeno y la presencia de metano (atmósfera moderadamente reductora). Sin embargo, en la historia de la Tierra, las descargas eléctricas (relámpagos) pudieron jugar un papel muy importante en la descomposición abiótica del nitrógeno, ya que convertían el nitrógeno atmosférico en óxidos de nitrógeno, formas reactivas esenciales para la formación de la vida (Navarro-González *et al.*, 2001 (a)).

## 1.6. Formación de moléculas biológicamente importantes a partir del cianuro de hidrógeno.

La termodinámica de formación del cianuro de hidrógeno, se muestra a continuación en diferentes tipos de atmósferas (Huheey,1978), en donde  $\Delta H_f$  es la entalpía de formación del cianuro de hidrógeno.

Reacción	$\Delta H_f$ (kJ/mol)
$2 \text{ CH}_4 + \text{ N}_2 \rightarrow 2 \text{ HCN} + 3\text{H}_2$	419.2
$2 \text{ CO} + \text{ N}_2 + \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ HCN} + 1.5 \text{ O}_2$	733.2
$2 \text{ CO}_2 + \text{ N}_2 + \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ HCN} + 2.5 \text{ O}_2$	1299.1

Una de las limitaciones de la termodinámica es que no proporciona ninguna información respecto a la rapidez con la que se efectuará una reacción. En esencia, las leyes de la termodinámica no contienen al tiempo como una variable. La cinética se encarga de estudiar el tiempo que tardará la reacción en llegar al equilibrio o cuál será la trayectoria de la reacción. Desde este punto de vista, las reacciones anteriores de formación del cianuro de hidrógeno nos dicen que las reacciones son todas posibles si se le proporciona al sistema energía (reacción endotérmica). También, según muestran los valores de  $\Delta H_f$ , para romper la molécula del nitrógeno se requiere de una gran cantidad de energía, siendo mayor en una atmósfera neutra ( $\text{CO}_2\text{-N}_2$ ), con respecto a una moderadamente reducida ( $\text{CH}_4\text{-N}_2$ ). Un valor positivo de  $\Delta H_f$  para una reacción endotérmica hará que la constante de equilibrio aumente al hacerlo la temperatura y, por lo tanto, el punto de equilibrio se desplaza de manera que se forma una mayor cantidad de producto y por consiguiente permanece una menor cantidad de reactivos (Principio de Le Chatelier).



**Figura 1.3.** Efecto de la temperatura en la constante de equilibrio para la reacción de descomposición de la molécula de nitrógeno, calculada a partir de la ecuación termodinámica  $\ln K = (\Delta_r H - T\Delta_r S)/RT$ , en donde K (constante de equilibrio),  $\Delta_r H$  (entalpía de reacción) =  $942 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S$  (entropía de reacción) =  $114.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , T (temperatura dada en grados kelvin K) y R (constante universal de los gases) =  $8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , valores tomados de Huheey, 1978

La molécula de nitrógeno, en condiciones normales de presión y temperatura (1 atm y 273 K respectivamente) es un gas relativamente inerte; presenta un enlace sigma ( $\sigma$ ) y dos enlaces pi ( $\pi$ ), con un orden de enlace de 3, lo cual concuerda con la gran energía de disociación que se observa experimentalmente, cuyo valor es de  $942 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Huheey, 1978). La constante de equilibrio para la descomposición de la molécula del nitrógeno, muestra que ésta se lleva a cabo arriba de los  $10000 \text{ K}$  debido a la gran estabilidad del triple enlace (Navarro-González, 2000). Véase la Figura 1.3, en la cual se muestra la constante de equilibrio de la descomposición de la molécula de nitrógeno con respecto a la temperatura.

Durante los últimos años, debido al éxito considerable que han tenido las teorías de Oparín y los experimentos de Miller acerca de la síntesis de compuestos orgánicos bajo las condiciones prebióticas, la búsqueda de mecanismos que expliquen la síntesis de moléculas biológicamente importantes, particularmente de polinucleótidos y polipéptidos, ha aumentado. A continuación, se

considerarán algunos de los logros basados en el uso de cianocompuestos como precursores de varios compuestos biológicos, incluso aminoácidos, purinas y pirimidinas, a partir de la síntesis de oligómeros del cianuro de hidrógeno y otros derivados del cianuro (Ferris y Hagan, 1984). La tabla 1.2, muestra la síntesis de compuestos nitrogenados (cianocompuestos) por diferentes fuentes de energía presentes en la Tierra primitiva.

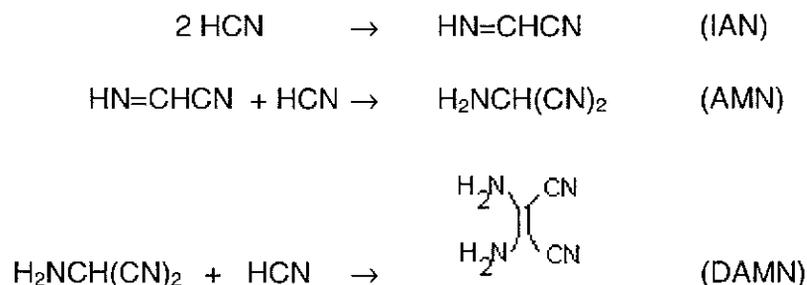
**Tabla 1.2.** Síntesis gaseosa de cianocompuestos.\*

Mezcla gaseosa de partida	Fuente de energía utilizada	Productos formados
CH <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	Descarga tipo chispa	HCN
CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub>	Descarga tipo chispa	HCN, HC≡C-CN
CO-N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Descarga tipo chispa	HCN
CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Descarga tipo chispa	HCN
N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Descargas tipo chispa	HCN, NC-CN
CH <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub>	Descargas eléctricas	HCN
CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub>	Onda de choque	HCN
CH <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	Bombardeo con e <sup>-</sup>	HCN
CH <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub>	UV	HCN
CO-NH <sub>3</sub>	UV	NH <sub>4</sub> CNO, HCN
CH <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub>	Calor (1200°C)	HCN

\*Tomada de Ferris y Hagan, 1984.

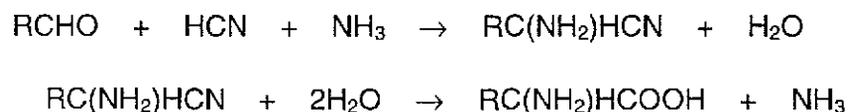
Varios autores opinan que el cianuro de hidrógeno se producía en la atmósfera de la Tierra primitiva y se transportaba eficientemente hacia el océano (Sánchez *et al.*, 1966; Ferris y Hagan, 1984). El cianuro de hidrógeno en medio acuoso puede sufrir de

procesos de hidrólisis y/o oligomerización. Este último proceso es el que tiene un mayor interés biológico y produce una gran variedad de biomoléculas, entre las cuales se encuentran moléculas tan complejas como derivados de maleonitrilos, aminoácidos, purinas, urea, imidazoles, pirimidinas. Algunos mecanismos de la síntesis de estas moléculas se detallan a continuación.

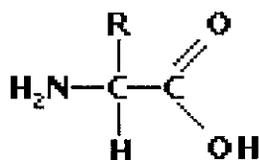


El DAMN (diaminomaleonitrilo) es un tetrámero de la oligomerización del HCN estable en medio básico, el cual se forma a partir del anterior mecanismo iniciado vía iones (Ferris y Hagan, 1984). El dímero iminoacetónitrilo (IAN) y el trímero aminomaleonitrilo (AMN), son poco estables y de hecho no han podido ser aislados ya que reaccionan rápidamente con HCN formando el DAMN.

No se conoce con precisión la formación de biomoléculas a partir del DAMN, sin embargo esta molécula puede oxidarse a diiminosuccinonitrilo (DISN), el cual es una especie muy reactiva que, por hidrólisis, produce ácido oxálico y ácido cianhídrico y en presencia de amoníaco produce urea y ácido oxálico ( Ferris y Edelson, 1978).

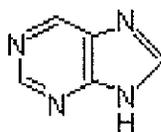


Los aminoácidos son los constituyentes de las proteínas, contienen un grupo amino (-NH<sub>2</sub>) y un grupo carboxilo (-COOH), como se muestra en la Figura 1.4. La primera evidencia de la síntesis de estos compuestos a partir de HCN fue propuesta por Miller, (1953), quien sometió a descargas eléctricas mezclas de CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub>O, observando la formación de aldehídos y cianuro de hidrógeno como productos primarios. Miller entonces propuso la formación de aminoácidos a partir de la reacción de Strecker (reacción en medio acuoso de formaldehído, amoniacco y cianuro de hidrógeno) (Miller, 1953).



**Figura 1.4** Estructura general de los aminoácidos, tomada de Morrison y Boyd, 1990

Las purinas son compuestos cíclicos, de carácter aromático, formados por un anillo pentagonal con dos átomos de nitrógeno unidos a un anillo de pirimidina, (Figura 1.5). Dentro de las purinas, se ubica a la adenina el pentámero del HCN. Su síntesis en condiciones prebióticas fue propuesta por Oró y Kamat (1961), quienes trataron una solución amoniacal 15M con ácido cianhídrico 1 M a 70°C por varios días. Posteriormente la hidrolizaron con una solución 6 N de ácido clorhídrico. En este trabajo, además de producir adenina, se identificó la hipoxantina, la 4-aminoimidazol-5-carboxamida y la 4-aminoimidazol-5-carboxamidina.



**Figura 1.5.** Estructura general de las purinas, tomada de Morrison y Boyd, 1990.

Las pirimidinas son compuestos cíclicos hexagonales de carácter aromático, con dos átomos de nitrógeno en el anillo, (Figura 1.6). La primera síntesis prebiótica basada en moléculas derivadas del HCN fue la síntesis de la citosina a partir del cianoacetileno y cianato. La hidrólisis de la citosina produce otra pirimidina, el uracilo. La pérdida de una molécula de agua de la citosina produce guanidina.



Figura 1.6. Estructura general de las pirimidinas, tomada de Morrison y Boyd, 1990.

Otros compuestos generados en simulaciones de atmósferas moderadamente reductoras que se producen en menor cantidad, son el cianógeno, el cianoacetileno y el acetonitrilo, los cuales pueden ser precursores de purinas, imidazoles y pirimidinas (Ferris y Hagan, 1984).

### 1.7. Formación de moléculas biológicamente importantes a partir de monóxido de nitrógeno.

Como ya se había mencionado, la fijación del nitrógeno en un ambiente neutro ( $N_2$ - $CO_2$ ), genera como principal compuesto nitrogenado al óxido de nitrógeno (NO) (Navarro-González *et al.*, 2001(a)), el cual en medios acuosos forma moléculas biológicamente asimilables como los nitratos ( $NO_3^-$ ) y el amoníaco ( $NH_3$ ). En la tabla 1.3 se resumen los compuestos nitrogenados presentes en medios acuosos y gaseosos presentes en la Tierra Primitiva.

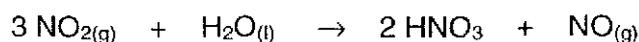
Como la atmósfera primitiva era muy rica en dióxido de carbono y contenía además pequeñas cantidades de nitrógeno, los impactos por asteroides y cometas, así como la actividad eléctrica (relámpagos) en el planeta produjeron una gran cantidad de óxidos de nitrógeno, los cuales eran arrastrados hacia el océano por las lluvias donde se depositaban como nitratos. El óxido nítrico (NO), a diferencia del óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), es un gas venenoso para los humanos, aunque es importante mencionar que para producir efectos tóxicos graves se requiere de altas concentraciones o inhalaciones prolongadas.

**Tabla 1.3.** Especies nitrogenadas existentes en medios acuosos y gaseosos \*.

<b>Especie</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>Estado de oxidación del nitrógeno</b>
ion nitrato	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+V
ion nitrito	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+III
óxido nítrico gas	NO	+II
óxido nitroso gas	NO <sub>2</sub>	+I
nitrógeno gas	N <sub>2</sub>	0
amoníaco gas	NH <sub>3</sub>	-III
ion amonio	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-III

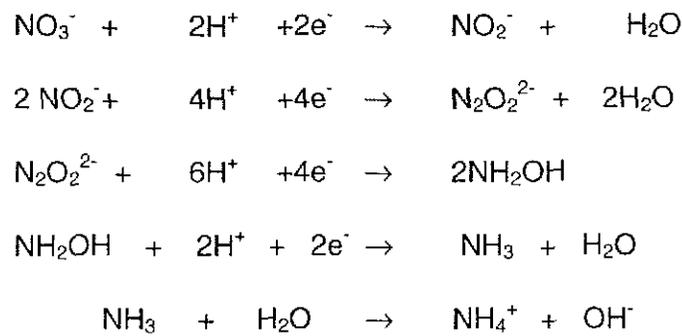
Tomada de Ferris y Hagan, 1984.

En las atmósferas constituidas por N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, el óxido nítrico reacciona rápidamente con el oxígeno formando el bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), un compuesto rojizo. El NO<sub>2</sub>, en contacto con el agua, forma el ácido nítrico y regenera el óxido nítrico, como lo muestra la siguiente reacción (Huheey, 1978):

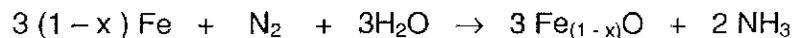


Durante las tormentas, las condiciones para convertir el nitrógeno atmosférico y el oxígeno en ácido nítrico son ideales. Este es uno de los medios con que se suministra el nitrógeno reactivo para que cumpla los procesos biológicos de los seres vivos. Otro medio incluye la conversión directa de nitrógeno a compuestos nitrogenados por diferentes tipos de bacterias. El ácido nítrico es un ácido débil (esencialmente ionizado al 100% en solución diluida  $K_a \approx 20$  en una solución 3M), y es un agente oxidante energético. El ion nitrato,  $\text{NO}_3^-$  es un ion planar con carga altamente deslocalizada. Los nitratos se encuentran entre las sales más solubles en agua y pueden ser fácilmente reducidos a amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Las altas concentraciones de nitratos en agua, generan un rápido crecimiento de algas y ciertas amibas (O'Connor, 1974). A diferencia del ácido nítrico, el ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) es un ácido débil ( $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$ ) y es inestable excepto en soluciones diluidas frías y ausencia de oxígeno.

Los nitratos son fertilizantes, los cuales por reacciones de oxido-reducción forman amoníaco, que en medio acuoso se encuentra como ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), un alimento para los primeros seres heterótrofos (seres que requerían asimilar los alimentos que estaban disponibles en el ambiente). La capacidad del amoníaco para aceptar un protón del medio acuoso se deriva del par electrónico no compartido en un orbital de tipo  $sp^3$  del nitrógeno. Los ángulos de enlace de la molécula de amoníaco son de  $107^\circ$  considerando el par libre de electrones. Las siguientes reacciones explican la formación del amoníaco a partir de nitratos en un medio relativamente ácido.



En la historia de la Tierra, el nitrógeno molecular pudo haber sido reducido a amoníaco con el uso de minerales como la pirita que catalizan tal tipo de reacción (Brandes *et al.*, 1998). En la litosfera de la Tierra primitiva, el hierro de algunos minerales pudo ser oxidado a óxidos de hierro (FeO), favoreciendo la reducción del nitrógeno en el agua por las altas presiones y temperaturas. La primera reacción que considera al hierro metálico como un catalizador en la reducción del nitrógeno molecular al amoníaco se muestra a continuación (Brandes *et al.*, 1998), en donde X es un factor estequiométrico.



La tabla 1.4 muestra una estimación de las tasas de fijación del nitrógeno en la Tierra primitiva a partir de una atmósfera neutra o moderadamente reducida. En dicha tabla es posible observar que la radiación ultravioleta y los relámpagos fueron la principal fuente de energía para la síntesis de moléculas prebióticas en la atmósfera de la Tierra primitiva y que los sistemas hidrotermales fueron la principal fuente de energía para la fijación abiótica de las moléculas de nitrógeno en el océano de la Tierra primitiva. Los sistemas hidrotermales son considerados como sitios idóneos para el surgimiento de vida debido a que se encontraban lejos de la acción de los rayos

ultravioleta y los impactos de meteoritos y cometas no los alcanzaban. Además, en las ventilas hidrotermales se ha detectado la presencia de ácido cianhídrico, un compuesto importante en la formación de las primeras moléculas biológicamente importantes (Shock, 1992).

**Tabla 1.4.** Comparación de las tasas de formación de compuestos nitrogenados en atmósferas moderadamente reductoras y neutras\*

Fuente de energía	Producción de Compuestos Orgánicos (atmósfera neutra) (kg año <sup>-1</sup> )	Producción de compuestos Orgánicos (moderadamente reducida) (kg año <sup>-1</sup> )
Relámpagos	$3 \times 10^9$	$3 \times 10^7$
Descargas corona	$2 \times 10^8$	$2 \times 10^6$
Energía ultravioleta	$2 \times 10^{11}$	$3 \times 10^8$
Impactos de meteoritos	$1 \times 10^9$	$3 \times 10^1$
Plumas volcánicas	$2 \times 10^{10}$	$4 \times 10^2$
Partículas interplanetarias	$6 \times 10^7$	$6 \times 10^7$
Sistemas hidrotermales	$2 \times 10^9$	$2 \times 10^9$

\*Tomada de Chyba y Sagan (1992) y Segura (2001).

La atmósfera de la Tierra primitiva para el periodo del Arqueano estaba compuesta básicamente de dióxido de carbono y nitrógeno (Navarro-González *et al.*, 2001(a)). Las diferentes fuentes de energía al interactuar con esta atmósfera generaban la fijación abiótica del nitrógeno, sólo que producían óxidos de nitrógeno (compuestos que no generan moléculas biológicamente importantes). Sin embargo, las ventilas hidrotermales que se encontraban lejos del alcance de los impactadores y la luz ultravioleta del Sol eran sitios donde el principal compuesto generado de la fijación

abiótica del nitrógeno era el amoníaco, el cual al seguir reaccionando con otros compuestos podría haber producido las primeras moléculas biológicamente importantes. La presencia de catalizadores como la pirita pudo haber favorecido la conversión de dióxido de carbono en metano, generando hidrocarburos y nitrilos, entre ellos el ácido cianhídrico (Brandes, 1998), un compuesto que se piensa jugó un papel muy importante en la síntesis de las primeras moléculas biológicamente importantes que condujeron a la Vida en nuestro Planeta. Desgraciadamente no se conoce el papel que jugaron las ventilas hidrotermales submarinas en la formación de los primeros compuestos orgánicos nitrogenados biológicamente importantes en la Tierra primitiva; de ahí el interés de esta simulación.

## **2. OBJETIVOS.**

### **2.1. Objetivo General.**

Simular en el laboratorio las condiciones de un sistema hidrotermal submarino de la Tierra Primitiva con el fin de explorar la síntesis de compuestos orgánicos nitrogenados biológicamente importantes.

### **2.2. Objetivos particulares.**

- Simular un sistema hidrotermal en un reactor que permita el manejo de altas presiones y temperaturas elevadas.
- Identificar los compuestos generados en el sistema hidrotermal submarino por medio de métodos acoplados de análisis como son: La cromatografía de gases y espectrometría de masas, que permitan la separación e identificación de los compuestos gaseosos obtenidos en las simulaciones del sistema hidrotermal.
- Evaluar el efecto que causa la presencia de un catalizador como la pirita, en la síntesis de compuestos orgánicos gaseosos en el sistema hidrotermal simulado.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

#### 3.1. Metodología.

Para el desarrollo de este trabajo se utiliza la siguiente metodología experimental.

- Preparación de la mezcla de gases simuladora de la fase gaseosa emanada del sistema hidrotermal.
- Lavado del reactor simulador de la ventila hidrotermal.
- Introducción de la mezcla gaseosa y medio acuoso al reactor.
- Determinación de los parámetros a los cuales se expondrá el sistema simulador de la fuente hidrotermal.
- Extracción de los compuestos gaseosos obtenidos durante la simulación.
- Separación e identificación de los compuestos orgánicos gaseosos producidos en el sistema simulado de la ventila hidrotermal por medio de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).

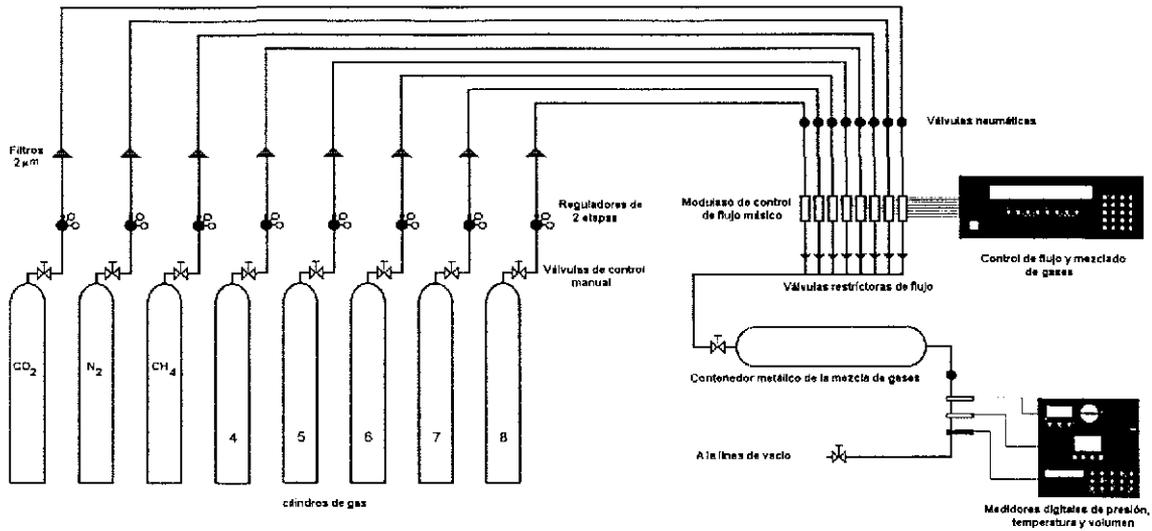
### 3.2. Preparación de la mezcla de gases simuladora de la fase gaseosa del sistema hidrotermal.

Para simular a la mezcla gaseosa que posiblemente emanó de los sistemas hidrotermales de la Tierra primitiva se utilizaron tres gases diferentes: el metano, el nitrógeno y el dióxido de carbono, los cuales se combinaron mediante una mezcladora de gases que controla las proporciones y el flujo con el que los gases van ingresando al cilindro metálico donde se almacenan (bala). Los gases que se utilizaron son de ultra alta pureza ( $\text{CH}_4=99.97\%$ ,  $\text{N}_2=99.999\%$ ,  $\text{CO}_2=99.99\%$ ), proporcionados por la compañía Praxair Inc. Los gases están contenidos en tanques conectados a un regulador de dos etapas y un filtro de línea (filtro de partícula), el cual a su vez se conecta a la tubería de acero inoxidable que transporta los gases hacia la mezcladora. El filtro de partícula permite el paso del gas sin impurezas sólidas.

La mezcladora (Linde FM 4660) está equipada con 8 canales electrónicos, cuyo flujo máximo es de  $20 \text{ ml min}^{-1}$ . A la mezcladora llegan los flujos de los tanques de los distintos gases por medio de tuberías de acero inoxidable. Un medidor de presión Omega (DP-350) que registra la presión en la bala, un medidor de vacío Combitrón (CM 351) y un medidor de temperatura (Omega DP-80) y un termómetro digital con una precisión de  $0.1^\circ\text{C}$  y exactitud de  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  permiten controlar la cantidad y la velocidad del gas que fluye hacia la bala.

Para que el gas fluya hacia la bala debe pasar por una válvula neumática y posteriormente por un controlador de flujo másico, el cual regula el flujo por conductividad térmica y a su vez este flujo se programa desde la mezcladora. Hasta

que el gas pasa por una válvula restrictora de flujo de un sentido, que evita que el gas regrese o cambie de línea, puede ingresar a la bala (Figura 3.1).



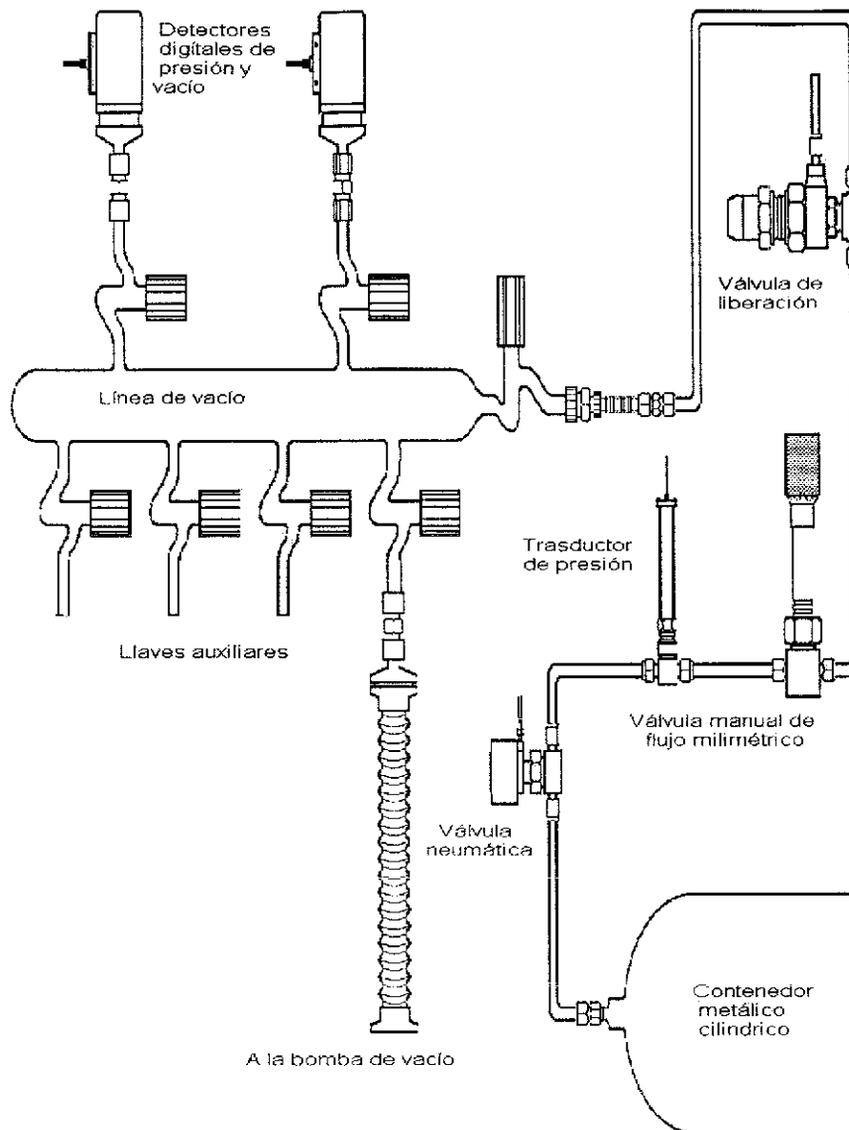
**Figura 3.1.** Representación esquemática del sistema utilizado para la preparación de la mezcla gaseosa que simula la fase gaseosa emanada del sistema hidrotermal.

La bala es un contenedor cilíndrico metálico de acero inoxidable de 4 litros de capacidad (Figura 3.1), en la cual se almacenan los gases, con el fin de que ahí se expandan y terminen de mezclarse hasta el momento de su uso. La bala está conectada a una línea de vacío por medio de una tubería de acero inoxidable, la cual pasa por una válvula neumática y luego por un transductor (Omega PX-602), el cual sirve para medir la presión en el interior de la bala y está conectado al medidor de presión Omega (DP-350). Posteriormente, sobre la tubería principal existen dos válvulas de flujo milimétrico (Nupro SS-4BMG y Nupro SS-4BMRG), que sirven para controlar manualmente el paso del gas de la bala hacia la línea. Luego el gas pasa a través de una válvula de liberación que actúa como válvula de seguridad, la cual opera a 800 Torr, o sea que tiene como función dejar pasar el gas hacia la línea de vacío siempre y cuando la presión de éste no exceda 800 Torr. A presiones mayores, la

línea de vacío podría romperse. Al abrirse la válvula de liberación, el gas es desviado hacia una nueva tubería conectada a la campana para que salga fuera del laboratorio.

En la línea de vacío, existen dos detectores, uno de vacío mediano (Leybold TR 301 DN16KF modelo 15740) con filamento de tungsteno que detecta presiones de  $7.5 \times 10^{-3}$  Torr a 800 Torr; el otro es un detector de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813) con una reproducibilidad de 0.1% que detecta presiones de 1 a 2000 Torr. La presión en línea se lee por medio de un medidor de presión COMBITRÓN CM 351 que tiene un sistema Leybold haciendo una medición continua del vacío controlado por un microprocesador. El intervalo en el cual opera es de  $7.5 \times 10^{-4}$  a 800 Torr, con una precisión <10% para presiones < 80 Torr y precisión <20% para presiones > 80 Torr.

Las bombas de vacío son dos y están conectadas entre sí; una de tipo rotatoria de aspas (serie B modelo UNO 008B, de Balsers Vacuum Components), que tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de  $11.1 \text{ m}^3 \text{ hr}^{-1}$  y que alcanza un presión de vacío mínima  $\sim 10^{-2}$  Torr y la otra es una bomba de difusión de aceite que puede vaciar hasta  $\sim 10^{-4}$  Torr. La bomba de vacío rotatoria se conecta a la línea por medio de una manguera metálica de acero inoxidable a través de una unión de tipo brida por un lado y de una terminación de junta metálica con un empaque ("o-ring" de alto vacío) del otro. Estos empaques tienen forma de anillo, están elaborados con etileno-propileno y resisten al alto vacío evitando posibles fugas. La Figura 3.2 representa el sistema de vacío usado para llenar y vaciar el reactor utilizado.



**Figura 3.2.** Representación esquemática de la línea de vacío utilizada para el llenado y vaciado del reactor simulador del sistema hidrotermal submarino.

Las llaves de la línea de vacío son de teflón (véase la Figura 3.2). Para unir las piezas que componen la línea de vacío se utilizan conectores rápidos de alto vacío y juntas con o-rings.

### 3.3. Descripción del reactor simulador del sistema hidrotermal submarino.

El reactor simulador del sistema hidrotermal submarino ( Parr serie 4575), es básicamente una “olla Express” de acero inoxidable de 500 ml de capacidad. Es capaz de soportar temperaturas de hasta 500°C y presiones cercanas a 345 bar. Este reactor consta de dos depósitos cilíndricos y una mezcladora (Figura 3.3). Las condiciones de operación de presión, temperatura y mezclado se controlan por medio de una consola conectada al reactor. Además la mezcladora tiene integrado un agitador que funciona por medio de un motor que puede operar hasta 60 Hz y rotar hasta 2000 rpm.

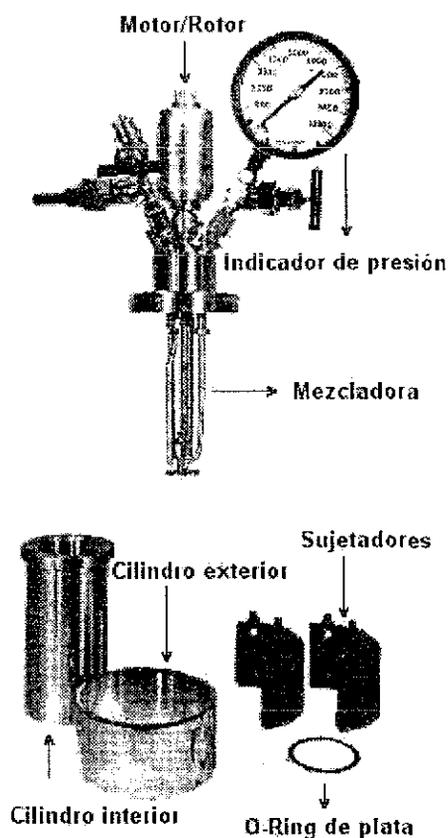


Figura 3.3. Esquema del reactor simulador del sistema hidrotermal submarino

### 3.3. 1. Lavado del reactor simulador del sistema hidrotermal submarino.

Antes de usar el reactor, se le realiza un lavado que consiste de los siguientes pasos:

- Se desarma el reactor con el fin de limpiar los dos depósitos de acero inoxidable, el aspa y la mezcladora de posibles contaminantes (compuestos orgánicos e inorgánicos).
- Los depósitos se llenan con ácido nítrico disuelto en agua al 5% y se introducen en el sonificador con la finalidad de oxidar a los compuestos orgánicos remanentes.
- Se enjuagan los depósitos tres veces con agua desionizada para eliminar el exceso de ácido nítrico en el ultrasonido por 20 minutos.
- Durante el tiempo que el reactor no es utilizado se cubren los dos depósitos y la mezcladora con papel aluminio para evitar posible contaminación. Se cubre totalmente la mezcladora en bolsa de plástico.

### 3.4. Preparación del sistema hidrotermal simulado.

El sistema hidrotermal simulado consta de tres fases, una gaseosa, una mineral y una líquida. Para la preparación de dicho sistema hidrotermal simulado se realizan los siguientes pasos:

- **La fase gaseosa** que se utilizó depende del experimento. En el experimento a) se utilizó la mezcla 45% CH<sub>4</sub>, 45% CO<sub>2</sub> y 10% N<sub>2</sub>; en el experimento b) la fase gaseosa fue 100% CO<sub>2</sub>, en el experimento c) la fase gaseosa fue 100% CH<sub>4</sub> y en el experimento d) se utilizó la mezcla 45% CH<sub>4</sub>, 45% CO<sub>2</sub> y 10% N<sub>2</sub>. Las fases gaseosas se preparan y almacenan como se describe en la sección 3.2. La tabla 3.1 resume las fases gaseosas utilizadas y las condiciones operativas para cada uno de los experimentos.

**Tabla 3.1.** Resumen de los reactivos utilizados en cada uno de los experimentos realizados\*

Experimento	Fase gaseosa	Fase mineral
a	45% CO <sub>2</sub> , 45%CH <sub>4</sub> , 10%N <sub>2</sub>	Sin pirita
b	100% CO <sub>2</sub>	3 gr de pirita
c	100% CH <sub>4</sub>	3 gr de pirita
d	45% CO <sub>2</sub> , 45%CH <sub>4</sub> , 10%N <sub>2</sub>	3 gr de pirita

\*Experimentos realizados con 1000 mbar de fase gaseosa a 350°C, 200 ml de fase acuosa (agua desionizada y desgasificada), 3 gr de fase mineral por 24 horas de reacción.

- **La fase mineral** es pirita pulverizada con un tamaño de grano de 300 µm, la cual es lavada con ácido clorhídrico al 10% en la cuba del sonificador durante 90 minutos. Posteriormente la pirita se lava con agua desionizada y se introduce en el sonificador (este último paso se repite tres veces). Cuando el agua con la que se lava la pirita alcanza un pH neutro se liofiliza dicho material y se envasa en frascos estériles herméticos de vidrio.
- **La fase líquida** es agua desionizada desgasificada. Para desgasificarla se introducen 200 mL de este disolvente en un matraz Pyrex hermético que soporta altos vacíos. El matraz se introduce en un baño de acetona-hielo seco para congelar el agua y por medio de la línea de vacío se extraen los gases que pudieran estar presentes (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) (se repite este paso por lo menos 3 veces hasta alcanzar un vacío de  $6 \times 10^{-3}$  Torr).

### 3.5. Introducción de los reactantes al reactor simulador de la ventila hidrotermal.

- Se introducen en el depósito 3 gramos de pirita seca y estéril.
- Se cierra totalmente el reactor.
- Por medio de la conexión de una manguera teflón del reactor hacia la línea de vacío se realiza la extracción del aire del interior del reactor, hasta alcanzar un vacío cercano a  $10^{-2}$  Torr.

- Se introducen 200 ml de agua desgasificada al reactor. Esto se consigue al cerrar la llave conectada al vacío y abrir la llave del agua.
- Se introduce una presión de 1 bar de la fase gaseosa por medio de una manguera de teflón conectada a la línea de vacío. Véase la tabla 3.1 en donde se resumen las condiciones de cada uno de los experimentos realizados y la fase gaseosa utilizada en cada uno de ellos.
- Se desconecta la manguera de teflón del reactor y de la línea de vacío.

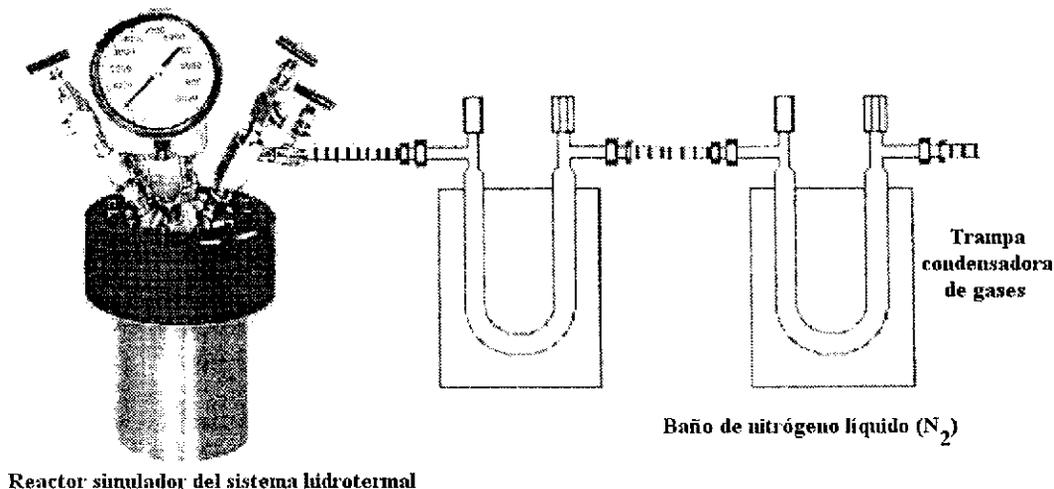
### **3.6. Determinación de los parámetros del experimento de simulación**

- Se conecta y enciende la consola controladora del reactor. Se establecen las condiciones de trabajo en 350°C y una velocidad de 1000 rpm de agitador.
- Se espera a que la temperatura de reacción se alcance y estabilice (350°C) y a partir de ese momento se inicia el conteo del tiempo.
- Una vez finalizado el tiempo de reacción (24 horas) se procede a enfriar el reactor hasta 30°C, por medio de un baño de agua. Esto detiene los procesos químicos desarrollados en el interior del reactor.

### **3.7. Extracción de los compuestos gaseosos generados en el sistema hidrotermal simulado.**

Con la finalidad de poder extraer los compuestos orgánicos e inorgánicos gaseosos durante la simulación del sistema hidrotermal, se siguen los siguientes pasos. ( Figura 3.4).

- Se conecta una manguera de Teflón a la llave de salida del reactor, la manguera está conectada a una trampa con un baño de agua con hielo (0°C) con el fin de condensar el agua en ella.



**Figura 3.4.** Diagrama de la extracción de los compuestos orgánicos gaseosos generados en el sistema hidrotermal simulado.

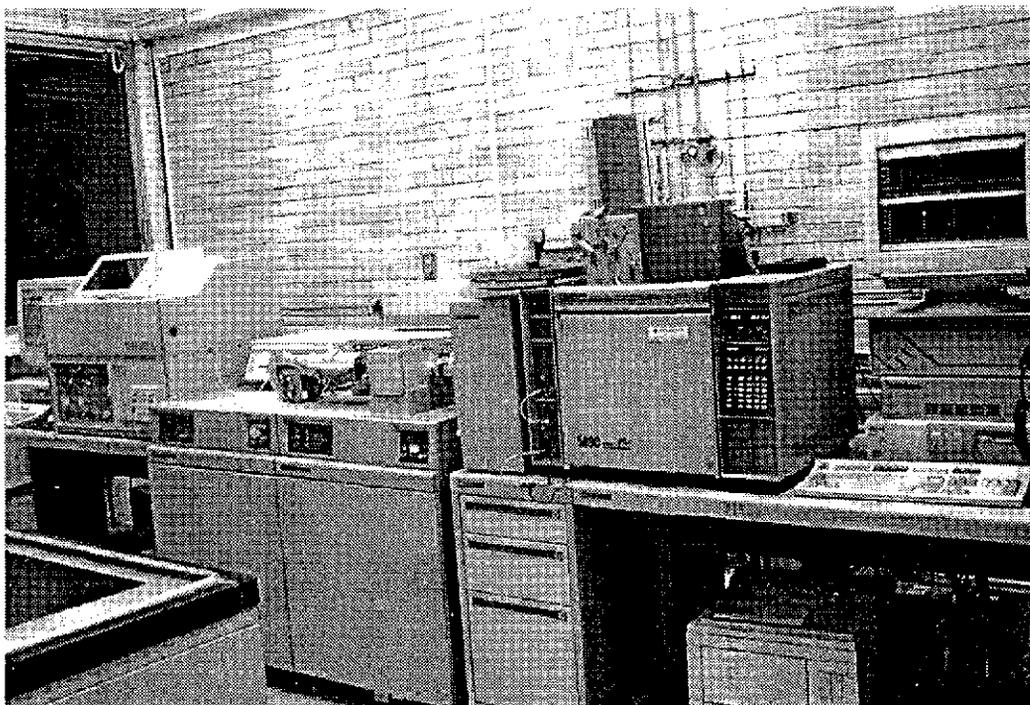
- La trampa de agua (dispositivo en “U”) se conecta por medio de una manguera de Teflón hacia una segunda trampa que se encuentra dentro de un baño de nitrógeno líquido (-180°C) con la finalidad de condensar ahí los gases generados en el sistema hidrotermal simulado, junto con el dióxido de carbono excedente.
- Para completar la extracción de los gases producidos se hace vacío entre la trampa y la línea de vacío, así el metano y el nitrógeno se eliminan parcialmente, dejando espacio para almacenar en la trampa otro tipo de gases producidos por la reacción.
- Se desconecta la segunda trampa y se espera que alcance la temperatura ambiente, para que se conecte al sistema acoplado de análisis para la separación e identificación de los compuestos gaseosos generados en el sistema hidrotermal simulado.
- Es importante mencionar que el experimento d) se realizó por duplicado. En el primer experimento la forma de extracción fue sólo con el uso de una trampa condensadora de nitrógeno líquido; la forma de extracción en el

experimento 2 fue con el uso de dos trampas condensadoras, una de sílica gel y la otra de nitrógeno líquido.

### **3.8. Condiciones del análisis cualitativo de la fase gaseosa generada en el sistema hidrotermal simulado.**

Los compuestos gaseosos generados en el sistema hidrotermal simulado son analizados después de la condensación. Las técnicas utilizadas son la cromatografía de gases (CG) acoplada a espectrometría de masas (EM) (Figura 3.5). La cromatografía de gases nos permite separar los compuestos formados y la espectrometría de masas permite su identificación.

La separación de los compuestos se realiza mediante un cromatógrafo de gases (Hewlett Packard serie 5980). Las muestras son inyectadas a la columna cromatográfica mediante un inyector manual especial para gases, que está unido a un circuito de 10 ml con un divisor de flujo. La columna que se utilizó es una PoraPlot Q (Hewlett Packard) con un soporte de sílice fundida, de 25 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y una película de copolímero de estireno-divinilbenceno de un grosor de 10  $\mu\text{m}$  (fase estacionaria). Para la separación de los compuestos sintetizados en el sistema hidrotermal simulado se realizó un método cromatográfico que incluye una rampa de temperatura. Esta empieza la separación en condiciones isotérmicas (temperatura constante) a 30°C durante los primeros cuatro minutos de corrida, después se inicia una rampa de temperatura de 13°C por minuto hasta alcanzar 240°C y se mantiene posteriormente a 240°C hasta alcanzar un tiempo total de corrida de 45 minutos. El gas acarreador que se usa es el helio (He) de grado cromatográfico con un flujo de 1.2 ml min<sup>-1</sup>.



**Figura 3.5.** Sistema acoplado de análisis del laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares (UNAM).

El sistema de separación utiliza como detector un espectrómetro de masas. El espectrómetro de masas es de tipo cuadrupolo (Hewlett Packard 5989B) se conecta al cromatógrafo de gases por medio de una interfase cuya temperatura es de 260°C. El espectrómetro de masas se opera en modo de impacto electrónico a 70 eV y de forma SCAN, cuenta con una resolución de 1 uma (unidad de masa atómica) y un intervalo espectral de 10 a 2000 m/z.

La cromatografía de gases o cromatografía de reparto sólido-gas, se utiliza extensamente en la separación e identificación de mezclas de compuestos volátiles. Resulta asimismo una de las técnicas más útiles para la determinación cuantitativa de los componentes de una mezcla. En esta técnica cada uno de los componentes de una mezcla gaseosa se reparte entre la fase sólida estacionaria (sólido adsorbente, poroso, inerte y finamente dividido) y la fase gaseosa móvil. Los diferentes componentes de la

mezcla atraviesan la columna a distintas velocidades debido a los diferentes equilibrios de reparto con la fase estacionaria. El tiempo necesario para que un compuesto atraviese la columna cromatográfica se denomina tiempo de retención ( $t_r$ ) y depende de muchas variables, entre las que se encuentran, la naturaleza del adsorbente, la concentración del adsorbente, el grado de adsorción del componente de la mezcla en el adsorbente, la volatilidad del componente, la temperatura de la columna, la estabilidad térmica del compuesto a separar, el flujo del gas acarreador, la naturaleza y pureza del gas acarreador y las dimensiones de la columna (Brewster *et al.*, 1970).

La columna utilizada para la separación de los componentes de la mezcla gaseosa generada en el sistema hidrotermal simulado es del tipo PoraPLOT Q. Este tipo de columnas es ampliamente utilizado en análisis ambientales, debido a que son universales capaces de separar compuestos de bajo peso molecular; además han sido ampliamente probadas para la separación de hidrocarburos y nitrilos (Do y Raulin, 1989; Ramírez, 1998, 2000, de la Rosa, 2001) debido a que son muy eficientes en la separación de compuestos polares y no polares, presentan una alta capacidad de retención, una gran estabilidad química, un carácter hidrófobo y un grado mínimo de sangrado aun a temperaturas de alrededor de 250°C (de la Rosa, 2001). El gas acarreador que se utilizó en la separación (fase móvil) es helio grado cromatográfico, debido a que es un gas que presenta una alta pureza, es inerte, tiene una baja viscosidad, un bajo peso molecular, un bajo coeficiente de difusión y sobre todo un alto potencial de ionización (de la Rosa, 2001).

Los compuestos separados por el cromatógrafo de gases se introducen por medio de una interfase que tiene una temperatura de 260°C en la cámara de

ionización del espectrómetro de masas, que opera a alto vacío y en modo de impacto electrónico, por lo que las moléculas sufren fragmentación, la cual es característica para cada molécula y da origen a un espectro de masas. Mediante la interpretación de dicho espectro, puede adquirirse mucha información acerca de la estructura del compuesto. La primera información que puede conocerse a través del fragmento del ion molecular es su peso molecular. El pico del ion molecular permite además determinar si el compuesto contiene o no átomos de nitrógeno incorporados, ya que los compuestos con relaciones de masa-carga ( $m/z$ ) de número impar tienen un número impar de átomos de nitrógeno, como es el caso de los nitrilos. Las relaciones de  $m/z$  pares sugieren compuestos que no contienen átomos de nitrógeno o que contienen un número par de estos átomos, por ejemplo los hidrocarburos o los dinitrilos (Ramírez, 1998). Otras informaciones que proporciona el espectro de masas es el patrón isotópico y pico base (debido al fragmento positivo más abundante).

La identificación de las especies orgánicas gaseosas generadas en el sistema hidrotermal simulado se realizó analizando visualmente el patrón de fragmentación del espectro de masas registrado por los instrumentos. También se utilizó la biblioteca electrónica Wiley 138 para corroborar la identidad de cada compuesto separado en la columna del cromatógrafo de gases.

## 4. Resultados

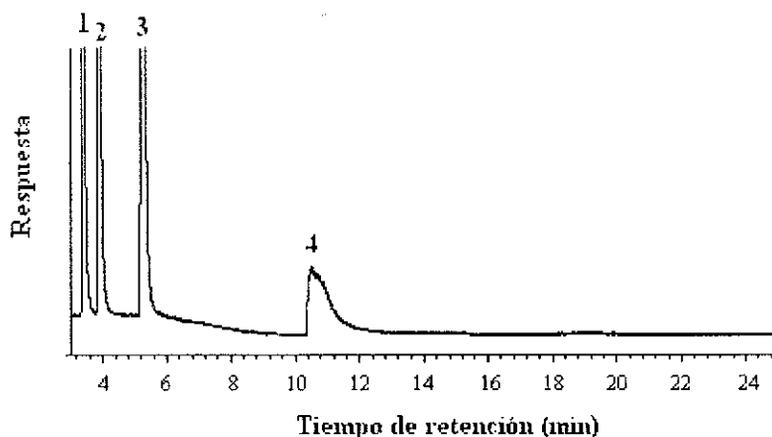
### 4.1. Simulación de sistemas hidrotermal sin pirita.

Para este experimento se utilizaron 1000 mbar de fase gaseosa (45% CO<sub>2</sub>, 45% CH<sub>4</sub> y 10% N<sub>2</sub>), 200 ml de fase acuosa (agua desionizada y desgasificada), por 24 horas de reacción a 350°C. Lo que se observó es que, en ausencia de un catalizador reactivo como es la pirita (FeS<sub>2</sub>), no hay formación de compuestos debido a que la cantidad de energía no es suficientemente alta para romper los enlaces de las moléculas del metano (438 kJmol<sup>-1</sup>), del nitrógeno (946 kJmol<sup>-1</sup>) y del dióxido de carbono (532 kJmol<sup>-1</sup>). No se detectó ningún tipo de compuesto aparte de los inicialmente introducidos en el sistema de simulación. En el cromatograma de la Figura 4.1, se pueden observar los picos cromatográficos correspondientes a los tiempos de retención del nitrógeno (N<sub>2</sub>), del metano (CH<sub>4</sub>) y del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que son los reactivos de la fase gaseosa introducidos al sistema hidrotermal submarino simulado. Los espectros de masas que sirvieron para la identificación de dichos gases se presentan en el apéndice A. La tabla 4.1. muestra los tiempos de retención de los compuestos separados por cromatografía de gases e identificados por espectroscopia de masas de este experimento.

**Tabla 4.1.** Compuestos producidos en el sistema hidrotermal simulado en ausencia de pirita\*.

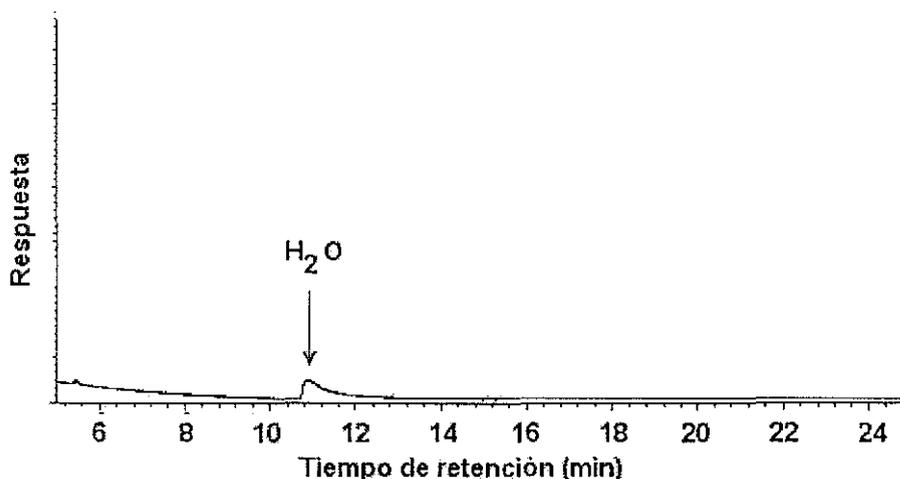
Pico	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Fórmula
1	Nitrógeno	3.4	N <sub>2</sub>
2	Metano	4.0	CH <sub>4</sub>
3	Dióxido de carbono	5.4	CO <sub>2</sub>
4	Agua	10.7	H <sub>2</sub> O

\*Mezcla: CH<sub>4</sub> (45%) CO<sub>2</sub> (45%) y N<sub>2</sub>(10%), 200ml de agua desionizada, 24 horas de reacción y presión de 1000 mbar. Compuestos identificados mediante espectrometría de masas, con ayuda de la biblioteca electrónica Wiley 138



**Figura 4.1.** Cromatograma obtenido por separación mediante cromatografía de gases de la mezcla gaseosa obtenida después de la simulación del sistema hidrotermal a 350°C, después de 24 horas de reacción de 200 ml de agua en presencia de una mezcla gaseosa de metano (45%) y dióxido de carbono (45%) en nitrógeno a 1000 mbar, sin pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Condiciones: columna: 25 m x 0.32 mm D.I. PoraPLOT Q copolímero de estireno-divinilbenceno; flujo del gas acarreador: 1.2 ml min<sup>-1</sup> (He); programa de temperatura: isoterma a 30°C durante 4 min, 13°C min<sup>-1</sup> hasta 240°C, isoterma a 240°C durante 10 min; razón de flujo: 10.08:1; detector: espectrómetro de masas. Identificación de los picos 1 = nitrógeno, 2 = metano, 3 = dióxido de carbono, 4 = agua.

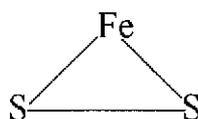
El pico 4 del cromatograma de la Figura 4.1, corresponde a la molécula de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) pero no se consideró como un compuesto formado en la simulación de la ventila hidrotermal debido a que en el sistema de condensación (descrito en la sección 3.7) se utilizó una trampa de agua (baño de hielo con sal) con lo cual se asegura que los gases que se inyectan en el cromatógrafo de gases se encuentran secos y libres de vapor de agua. Este pico se debe a que en el sistema de inyección del cromatógrafo de gases se absorbe agua y el sistema de vacío no logra eliminarla por completo. Para asegurar que el agua que se detectaba por espectrometría de masas no procediera de la fase acuosa de partida o que fuera un producto obtenido en el sistema hidrotermal simulado, se decidió hacer correr un blanco de la columna. Observe la Figura 4.2.



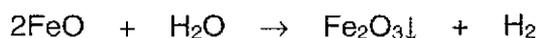
**Figura 4.2.** Cromatograma obtenido para un blanco de la columna. Condiciones: columna: 25 m x 0.32 mm D.I. PorAPLOT Q copolímero de estireno-divinilbenceno; flujo del gas acarreador: 1.2 ml min<sup>-1</sup> (He); programa de temperatura: isoterma a 30°C durante 4 min, 13°C min<sup>-1</sup> hasta 240°C, isoterma a 240°C durante 10 min; razón de flujo: 10.08:1; detector: espectrómetro de masas

#### 4.2. Experimento con pirita.

La pirita (FeS<sub>2</sub>) es un mineral metamórfico brillante, de color amarillo oro, magnético. Dicho mineral es un compuesto que presenta un enlace disulfuro (Fig. 4.3), con una entalpía de formación de  $-178.2 \text{ kJmol}^{-1}$ , abunda en todos los yacimientos en donde se encuentran sulfuros metálicos y en casi todas las rocas. En la tabla 4.2 se muestran las propiedades termodinámicas más importantes de este mineral. A elevadas temperaturas la pirita reacciona con el agua formando sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) y óxido de hierro (FeO) (Huheey, 1978). A elevadas temperaturas el óxido de hierro II reacciona con el agua creando un ambiente muy reductor debido a la producción de hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) en estado gaseoso. Además, se forma un residuo sólido de óxido de hierro III, como lo muestra la siguiente reacción de óxido reducción (Yanagawa y Kobayashi, 1992).



**Figura 4.3.** Estructura de la pirita, en la cual es posible observar el enlace disulfuro que presenta esta molécula



**Tabla 4.2.** Propiedades termodinámicas de la pirita.

Propiedad	valor
Nombre	pirita
Fórmula	FeS <sub>2</sub>
Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	119.98
Δ <sub>r</sub> H° (kJmol <sup>-1</sup> )	-178.2
Δ <sub>r</sub> G° (kJmol <sup>-1</sup> )	-166.9
S° (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	52.93
C <sub>p</sub> (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	62.17

\*Valores tomados de Atkins, 1986.

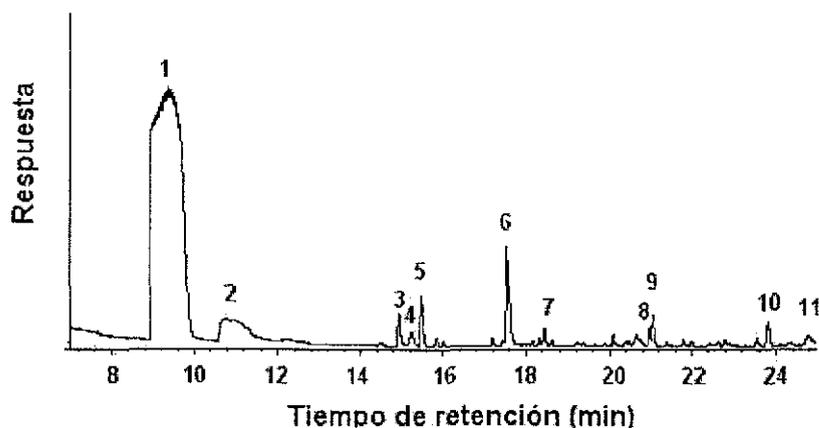
La pirita es un mineral que en presencia de compuestos orgánicos, puede formar compuestos organometálicos. En estos compuestos el metal, en este caso el hierro, es un aceptor de electrones, ya que se comporta como un ácido de Lewis y el ligante orgánico es una base de Lewis (donadora de electrones) (Huheey, 1978).

La pirita utilizada en los siguientes experimentos es de origen hidrotermal y fue caracterizada por dos laboratorios del Instituto de Geología (IG) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). En el laboratorio de rayos X se determinó que, en efecto, se trataba de pirita mediante la técnica de difracción de rayos X. La

composición elemental de este mineral se determinó en el laboratorio de Geoquímica. Los resultados de estos dos análisis se presentan en el anexo B.

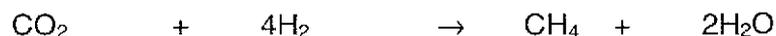
#### 4.3. Fase gaseosa 100% dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Con la finalidad de observar el efecto que causa la pirita (FeS<sub>2</sub>) en la descomposición de la molécula de dióxido de carbono se realizó un experimento en el cual se utilizaron 1000 mbar de fase gaseosa (100% CO<sub>2</sub>), 200 ml de fase acuosa (agua desionizada y desgasificada) y 3 gr de fase mineral (pirita) por 24 horas de reacción a 350°C. Lo que se observó es que en presencia de un catalizador reactivo como es la pirita hay formación de compuestos (hidrocarburos, tioles, compuestos orgánicos oxigenado, etc) debido al ambiente altamente reductor que proporciona el hidrógeno molecular formado de la reacción de la pirita con el agua, favoreciendo la reacción de formación del metano a partir de dióxido del carbono.



**Figura 4.4.** Separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos gaseosos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 350°C, después de 24 horas de reacción de 200 ml de agua en presencia de una fase gaseosa de dióxido de carbono (100%) a 1000 mbar. Condiciones: columna: 25 m x 0.32 mm D.I. PorAPLOT Q copolímero de estireno-divinilbenceno; flujo del gas acarreador: 1.2 ml min<sup>-1</sup> (He); programa de temperatura: isoterma a 30°C durante 4 min, 13°C min<sup>-1</sup> hasta 240°C, isoterma a 240°C durante 10 min; razón de flujo: 10.08:1; detector: espectrómetro de masas. Identificación de los picos 1 = sulfuro de hidrógeno, 2 = agua, 3 = metanotiol, 4 = 2-metilpropano, 5 = 2-metilpropeno, 6 = etanotiol, 7 = 2-metil-2-buteno, 8 = tiofeno, 9 = benceno, 10 = metilbenceno, 11 = 5-metilhepteno.

Una explicación por la que el dióxido de carbono CO<sub>2</sub> es la forma dominante de carbono en los sistemas hidrotermales submarinos actuales, a diferencia del metano, se debe a que el equilibrio termodinámico entre estas dos especies ocurre sólo arriba de 600°C, 500 bars o en ambientes reductores (Shock, 1992).



**Tabla 4.3.** Compuestos producidos en el sistema hidrotermal simulado, fase gaseosa 100% CO<sub>2</sub> y presencia de pirita\*.

Pico	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Fórmula
1	Sulfuro de hidrógeno	9.4	H <sub>2</sub> S
2	Agua	10.8	H <sub>2</sub> O
3	Metanotiol	14.9	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
4	2-metilpropano	15.2	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
5	2-metilpropeno	15.6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
6	Etanotiol	17.7	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S
7	2-metil-2-buteno	18.5	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
8	Tiofeno	21.0	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S
9	Benceno	21.2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
10	Metilbenceno	23.8	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
11	5-metilhepteno	24.8	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>

\*Fase gaseosa 100% CO<sub>2</sub>, con 3g de pirita, 200ml de agua desionizada, 24 horas de reacción y presión de 1000 mbar. Compuestos identificados mediante espectrometría de masas, con ayuda de la bibliotecas electrónica Wiley 138.

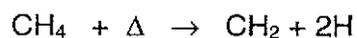
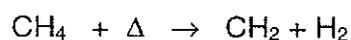
El metano formado por esta reacción es descompuesto rápidamente en diferentes hidrocarburos (benceno, tolueno, metilpropano, metilpropeno...) y tioles (sulfuro de hidrógeno, metanotiol, etanotiol,...), etc. En la sección 4.4 se proponen algunos mecanismos para la formación de hidrocarburos y tioles a partir de metano y nitrógeno molecular. El cromatograma de la Figura 4.4 muestra los picos y tiempos de

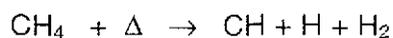
retención de los compuestos producidos en el sistema hidrotermal simulado partiendo de una fase gaseosa (100% CO<sub>2</sub>).

#### 4.4. Fase gaseosa 100% metano (CH<sub>4</sub>).

Con la finalidad de observar el efecto que causa la pirita (FeS<sub>2</sub>) en la descomposición de la molécula de metano se realizó el siguiente experimento. Se utilizó 1000 mbar de fase gaseosa 100% metano, 200 ml de fase acuosa (agua desionizada y desgasificada) y 3 gr de fase mineral (pirita) por 24 horas de reacción a 350°C. Se observó también, como en el experimento de la sección 4.3 que en presencia de un catalizador reactivo como es la pirita (FeS<sub>2</sub>) hay formación de compuestos (hidrocarburos, tioles, compuestos oxigenado, etc) debido al ambiente altamente reductor que proporciona el hidrógeno molecular formado de la reacción de la pirita con el agua, favoreciendo la reacción que forma hidrocarburos a partir de la descomposición del metano

La descomposición térmica que sufren las moléculas del metano, debido a las altas temperaturas (350°C) y elevadas presiones (450 bars) así como a la alta concentración de hidrógeno molecular, produce radicales reactivos (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH y H). Dichos equilibrios se muestran a continuación La tabla 4.4. muestra las propiedades termodinámicas de estos radicales.



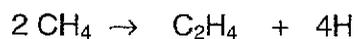
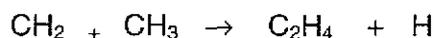
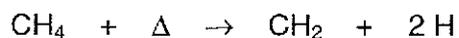


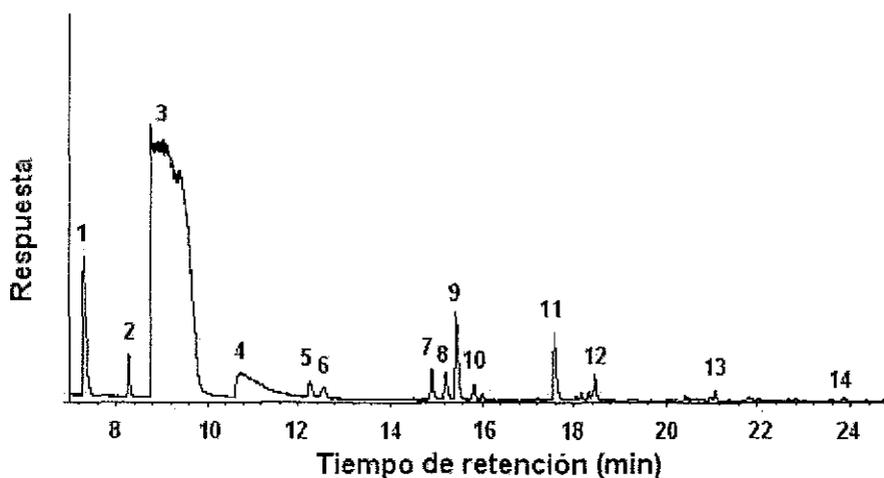
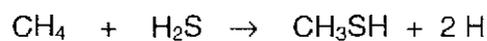
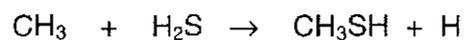
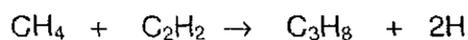
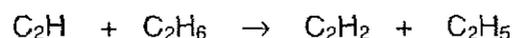
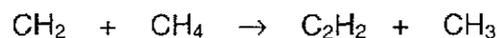
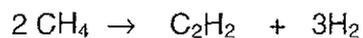
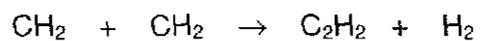
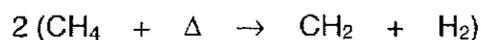
**Tabla 4.4.** Propiedades termodinámicas de los radicales derivados del metano\*

Radical	$\Delta H_r^\circ(\text{kJmol}^{-1})$	$\Delta S_r^\circ(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$
CH	-338.93	-89.81
CH <sub>2</sub>	-424.70	-103.70
CH <sub>3</sub>	-461.51	-114.52
CH <sub>4</sub>	-438.10	-122.51
H	436.1	98.7

\*Información tomada de Atkins, 1986.

Los radicales producidos por descomposición del metano se pueden combinar entre sí formando diferentes hidrocarburos (acetileno, etano, benceno,...), o con otros reactivos formando compuestos azufrados (metanotiol, etanotiol,...). Las siguientes reacciones muestran la síntesis del etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) y propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), a partir del metano (Ramírez, 1998). También se muestra la síntesis del metanotiol a partir de metano (Morrison y Boyd, 1990). M representa un cuerpo adsorbente de energía.





**Figura 4.5.** Separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos gaseosos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 350°C, después de 24 horas de reacción de 200 ml de agua en presencia de una fase gaseosa 100% metano a 1000 mbar. Condiciones: columna: 25 m x 0.32 mm D.I. PoraPLOT Q copolímero de estireno-divinilbenceno; flujo del gas acarreador: 1.2 ml min<sup>-1</sup> (He); programa de temperatura: isoterma a 30°C durante 4 min, 13°C min<sup>-1</sup> hasta 240°C, isoterma a 240°C durante 10 min; razón de flujo: 10.08:1; detector: espectrómetro de masas. Identificación de los picos 1 = acetileno-etileno, 2 = etano, 3 = sulfuro de hidrógeno, 4 = agua, 5 = propeno, 6 = propano, 7 = metanotiol, 8 = 2-metilpropano, 9 = 2-metilpropeno, 10 = ciclobutano-butano, 11 = etanotiol, 12 = 2-metil-2-buteno, 13 = benceno, 14 = metilbenceno.

En el cromatograma de la Figura 4.5 se pueden observar los compuestos orgánicos gaseosos producidos en el sistema hidrotermal simulado, partiendo de un sistema de 100% metano con agua y pirita. Los compuestos que se identifican mediante la técnica de espectrometría de masas son: hidrocarburos saturados (etano y propano), insaturados (acetileno-etileno, propeno,...), y aromáticos (benceno y metilbenceno). También se producen compuestos organoazufrados como el sulfuro de hidrógeno, el metanotiol y el etanotiol.

**Tabla 4.5.** Compuestos producidos en el sistema hidrotermal simulado, fase 100% CH<sub>4</sub> y presencia de pirita\*.

Pico	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Fórmula
1	Acetileno-etileno	7.6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
2	Etano	8.2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
3	Sulfuro de hidrógeno	9.4	H <sub>2</sub> S
4	Agua	10.8	H <sub>2</sub> O
5	Propeno	12.2	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
6	Propano	12.5	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
7	Metanotiol	15	CH <sub>4</sub> S
8	2-metilpropano	15.2	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
9	2-metilpropeno	15.6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
10	Butano	15.9	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
11	Etanotiol	17.7	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S
12	2-metil-2-buteno	18.5	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
13	Benceno	21.2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
14	Metilbenceno	23.8	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>

\*Fase gaseosa 100% CH<sub>4</sub>, con 3g de pirita, 200 ml de agua desionizada, 24 horas de reacción y presión de 1000 mbar. Compuestos identificados mediante espectrometría de masas, con ayuda de la biblioteca electrónica Wiley 138.

Lo más importante de los experimentos descritos en la sección 4.3 y 4.4 es que, en ambos casos, se producen hidrocarburos debido a que el dióxido de carbono y el

metano se encuentran en equilibrio termoquímico en nuestro sistema, de acuerdo al siguiente equilibrio:

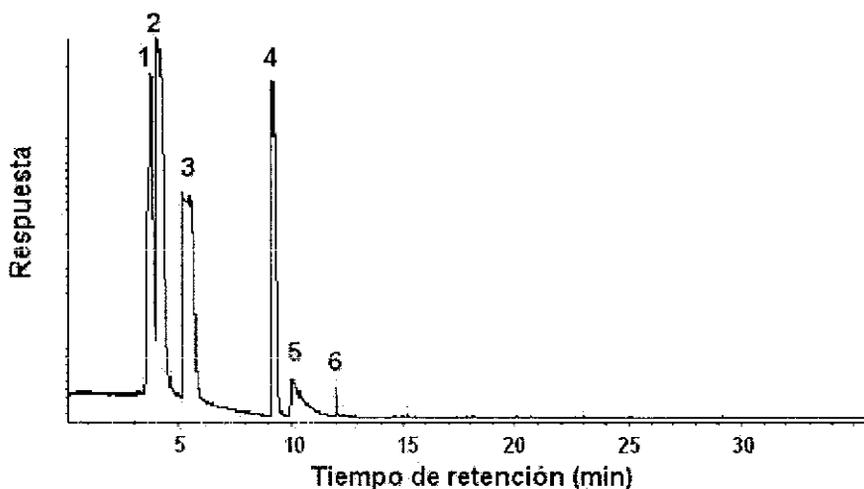


#### 4.5. Mezcla medianamente reducida (CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>).

Con la finalidad de detectar posibles compuestos orgánicos nitrogenados generados en el sistema hidrotermal simulado se realizó el siguiente experimento. 1000 mbar de fase gaseosa (45% CO<sub>2</sub>, 45% CH<sub>4</sub> y 10%N<sub>2</sub>), 200 ml de fase acuosa (agua desionizada y desgasificada) y 3 gr de fase mineral (pirita), por 24 horas de reacción a 350°C. En este experimento la pirita cataliza la formación de compuestos orgánicos (nitrogenados, azufrados, oxigenados e hidrogenados), debido a que genera un ambiente muy reductor en presencia de agua y a elevadas presiones y temperaturas (formación de hidrógeno molecular). Además, debido a que se adicionó nitrógeno molecular a diferencia de los dos anteriores, se identifica la formación de dos compuestos orgánicos nitrogenados, el cianuro de hidrógeno (HCN) y el acetonitrilo (CH<sub>3</sub>-CN), obsérvese la Fig. 4.6. Es importante mencionar que se sintetizaron e identificaron una gran cantidad de compuestos, sólo que algunos tienen una señal de respuesta muy débil y se confunden con la línea base, por lo que se decidió no identificarlos.

Es importante mencionar que este experimento se realizó por duplicado utilizando dos diferentes formas de extracción, los resultados se expresan a continuación.

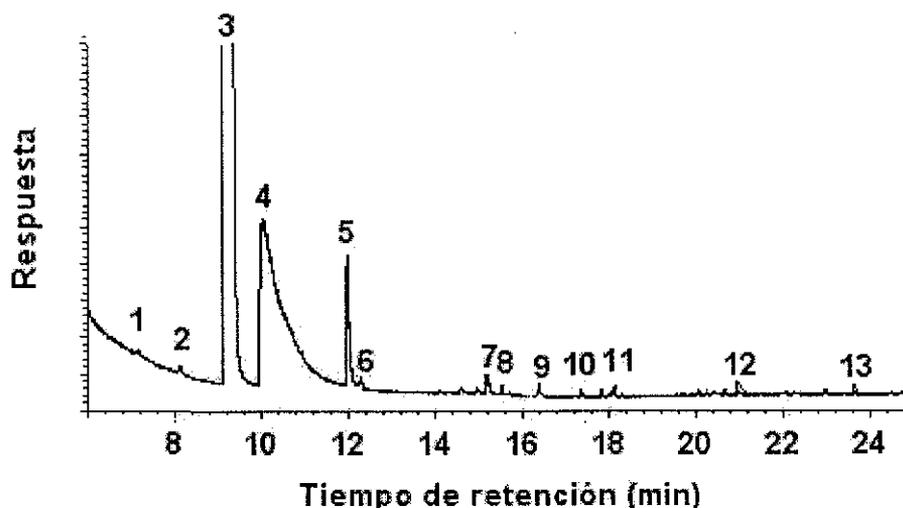
1) Se realizó la extracción utilizando una sola trampa condensadora de nitrógeno líquido, los compuestos orgánicos gaseosos son separados por medio de la cromatografía de gases e identificados por espectrometría de masas (vea el cromatograma de la fig. 4.6), los compuestos que se identifican son hidrocarburos, tioles y compuestos orgánicos oxigenados, pero no se detectan compuestos nitrogenados. La posible causa es que nuestro sistema de análisis no pueda detectar el cianuro de hidrógeno debido a que presenta un tiempo similar de retención al propeno, además el patrón de fragmentación en el espectro de masas es similar, por lo que no se puede realizar un monitoreo selectivo de iones (SIM).



**Figura 4.6.** Separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos gaseosos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 350°C, después de 24 horas de reacción de 200 ml de agua en presencia de una mezcla gaseosa de metano (45%), dióxido de carbono (45%) en nitrógeno a 1000 mbar. Condiciones: columna: 25 m x 0.32 mm D.I. PoraPLOT Q copolímero de estireno-divinilbenceno: flujo del gas acarreador: 1.2 ml min<sup>-1</sup> (He); programa de temperatura: isoterma a 30°C durante 4 min, 13°C min<sup>-1</sup> hasta 240°C, isoterma a 240°C durante 10 min; razón de flujo: 10.08:1; detector: espectrómetro de masas. Identificación de los picos 1=nitrógeno, 2=metano, 3=dióxido de carbono, 4=sulfuro de hidrógeno, 5=agua, 6=cianuro de hidrógeno.

2) La repetición del experimento anterior se realizó en las mismas condiciones, solo que se utilizaron dos trampas condensadoras, una de silica gel con la finalidad de detener los compuestos orgánicos nitrogenados polares, como el cianuro de hidrógeno. A diferencia del experimento anterior, se inyectó en el cromatógrafo de gases la

mezcla de los compuestos retenidos en la segunda trampa condensadora de nitrógeno líquido. En efecto, el cianuro de hidrógeno queda retenido en la trampa de silica gel (observe el cromatograma de la Fig. 4.7), por lo que no se identifican compuestos orgánicos nitrogenados. Los compuestos identificados de estos dos experimentos se resumen en la Tabla 4.5.



**Figura 4.7.** Separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos gaseosos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 350°C, después de 24 horas de reacción de 200 ml de agua en presencia de una mezcla gaseosa de metano (45%), dióxido de carbono (45%) en nitrógeno a 1000 mbar. Condiciones: columna: 25 m x 0.32 mm D.I. PoraPLOT Q copolímero de estireno-divinilbenceno; flujo del gas acarreador: 1.2 ml min<sup>-1</sup> (He); programa de temperatura: isoterma a 30°C durante 4 min, 13°C min<sup>-1</sup> hasta 240°C, isoterma a 240°C durante 10 min; razón de flujo: 10.08:1; detector: espectrómetro de masas. Identificación de los picos 1=etileno-acetileno, 2=etano, 3=sulfuro de hidrógeno, 4=agua, 5=propeno, 6=propano, 7=metanotio, 8=2-metilpropeno, 9=pentino, 10=etanotiol, 11=2-metil-2-buteno, 12=benceno, 13=metilbenceno.

Para asegurar que realmente el tiempo de retención de 12.1 min correspondiera al cianuro de hidrógeno, además del estudio del espectro de masas obtenido, se decidió realizar la síntesis del HCN a partir de cianuro de sodio (NaCN) y ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El gas obtenido de dicho sistema se inyecta en el cromatógrafo de gases y se identifica como HCN por medio de espectrometría de masas (Segura, 2001).

**Tabla 4.5.** Compuestos producidos en el sistema hidrotermal simulado, ambiente de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> y en presencia de pirita\*.

Pico	compuesto	Tiempo de retención (min)	Fórmula
1	Acetileno-etileno	7.6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
2	Etano	8.2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
3	Sulfuro de hidrógeno	9.4	H <sub>2</sub> S
4	Agua	10.8	H <sub>2</sub> O
5	Propeno/HCN	12.0	HCN
6	Propano	12.4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
7	Metanotiol	15	CH <sub>4</sub> S
8	2-metilpropeno	15.6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
9	Acetonitrilo	16.4	CH <sub>3</sub> CN
10	Etanotiol	17.7	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S
11	2-metil-2-buteno	18.5	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
12	Benceno	21.1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
13	Metilbenceno	23.7	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>

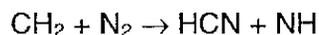
\*Mezclas CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, con 3g de pirita, 200 ml de agua desionizada, 24 horas de reacción y presión de 1000 mbar. Compuestos identificados mediante espectrometría de masas, con ayuda de la biblioteca electrónica Wiley 138.

El nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) es tan inerte en reacciones químicas comunes que se le ha considerado casi un gas noble. La altísima energía necesaria para romper el triple enlace N ≡ N (945 kJmol<sup>-1</sup>) tiende a hacer la energía de activación prohibitivamente grande. Sin embargo, como se pudo observar en este experimento, es posible que en el sistema hidrotermal simulado la pirita sirva como un catalizador reactivo para bajar la energía de activación necesaria para romper dicho enlace. En las siguientes reacciones se puede observar la energía que hay que suministrar al sistema para formar el cianuro de hidrógeno y, en especial, para romper el enlace triple de la molécula de nitrógeno partiendo de diferentes mezclas

gaseosas (CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>, CO- H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) y en ausencia de pirita (FeS<sub>2</sub>) (Shock, 1992).

Reacción	ΔH <sub>r</sub> (kJ/mol)
2 CH <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> → 2 HCN + 3H <sub>2</sub>	419.2
2 CO + N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 2 HCN + 1.5 O <sub>2</sub>	733.2
2 CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 2 HCN + 2.5 O <sub>2</sub>	1299.1

La reacción que puede explicar la síntesis de cianuro de hidrógeno a partir de radicales metileno y nitrógeno molecular pueden ser el siguiente (de la Rosa, 2001).



Los compuestos orgánicos nitrogenados como el cianuro de hidrógeno, también pueden reaccionar con radicales de hidrocarburos, generando diferentes compuestos nitrogenados entre ellos el acetonitrilo (Borucki *et al.*, 1982).



La Fase gaseosa compuesta de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> muestra que es posible la fijación abiótica de nitrógeno en el sistema hidrotermal submarino simulado de la Tierra primitiva, ya que se producen compuestos orgánicos nitrogenados similares a los que originaron las primeras moléculas biológicamente importantes en nuestro planeta, como son el cianuro de hidrógeno y el acetonitrilo. Estos dos compuestos pueden

formar moléculas tan complejas como nucleótidos y en combinación con otros compuestos pueden dar origen a aminoácidos.

La tabla 4.6. resume las familias de compuestos gaseosos generados en el sistema hidrotermal submarino simulado utilizando diferentes fases gaseosas y pirita.

**Tabla 4.6.** Familias de compuestos generados en el sistema hidrotermal submarino simulado utilizando diferentes fases gaseosas\*

<b>Familia</b>	<b>100% CO<sub>2</sub></b>	<b>100% CH<sub>4</sub></b>	<b>45% CO<sub>2</sub>, 45%CH<sub>4</sub>, 10%N<sub>2</sub></b>
Alcanos	X	X	X
Alquenos	X	X	X
Alquinos	X	X	X
Aromáticos	X	X	X
Tioles	X	X	X
Oxigenados	X	X	X
Nitrogenados	-	-	X

\*Experimentos realizados con 1000 mbar de fase gaseosa a 350°C, 200 ml de fase acuosa (agua desionizada y desgasificada) y 3 gr de fase mineral por 24 horas de reacción a 350°C.

#### 4.6. Perspectivas.

Debido a que los experimentos realizados en el presente trabajo se consideraron introductorios para la realización de un proyecto más detallado acerca de la síntesis de compuestos orgánicos nitrogenados en sistemas hidrotermales submarinos en la Tierra Primitiva y en Europa (uno de los satélites de Júpiter), a continuación se describirán una serie de experimentos que podrán complementar esta investigación.

- Realizar un estudio detallado de los compuestos producidos en el sistema hidrotermal simulado con una mezcla ( $\text{CH}_4\text{-N}_2$ ) más rica en nitrógeno, con la finalidad de favorecer la síntesis de compuestos nitrogenados. La mezcla que se propone es de 10% metano en nitrógeno, que podría producir cantidades detectables, en espectrofotometría de infrarrojo, de algunos nitrilos.
- Realizar un estudio detallado de la síntesis de compuestos orgánicos gaseosos nitrogenados producidos en un sistema hidrotermal simulado, variando diferentes parámetros de reacción (tiempo de reacción de 0 a 48 horas, de la temperatura ambiente a  $375\text{ }^\circ\text{C}$ , de la presión ambiente a 165 bar, etc.).
- Diseñar una ruta de extracción adecuada para los compuestos orgánicos producidos en el reactor simulador del sistema hidrotermal submarino que minimice la pérdida de productos (que sólo fue posible para algunos de nuestros experimentos).
- Estudiar más detalladamente el papel que juega la pirita como catalizador en la síntesis de compuestos orgánicos gaseosos en el sistema hidrotermal simulado de la Tierra primitiva, variando la cantidad de catalizador (0 a 3 gramos).
- Estudiar el efecto que produce en el sistema hidrotermal simulado el uso de diferentes minerales catalizadores, además de la pirita, que se han identificado en los sistemas hidrotermales submarinos de la Tierra actual (magnetita, pirrolita, calcita etc).

- Estudio de los compuestos generados en el sistema hidrotermal submarino simulado que se encuentren disueltos en el medio acuoso por diferentes técnicas analíticas, entre ellas cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC).

Todos estos experimentos en conjunto pondrán en evidencia, el papel que tienen los sistemas hidrotermales submarinos en la síntesis de compuestos orgánicos, necesarios para la síntesis de las primeras moléculas biológicamente importantes en la Tierra Primitiva y posiblemente en Europa.

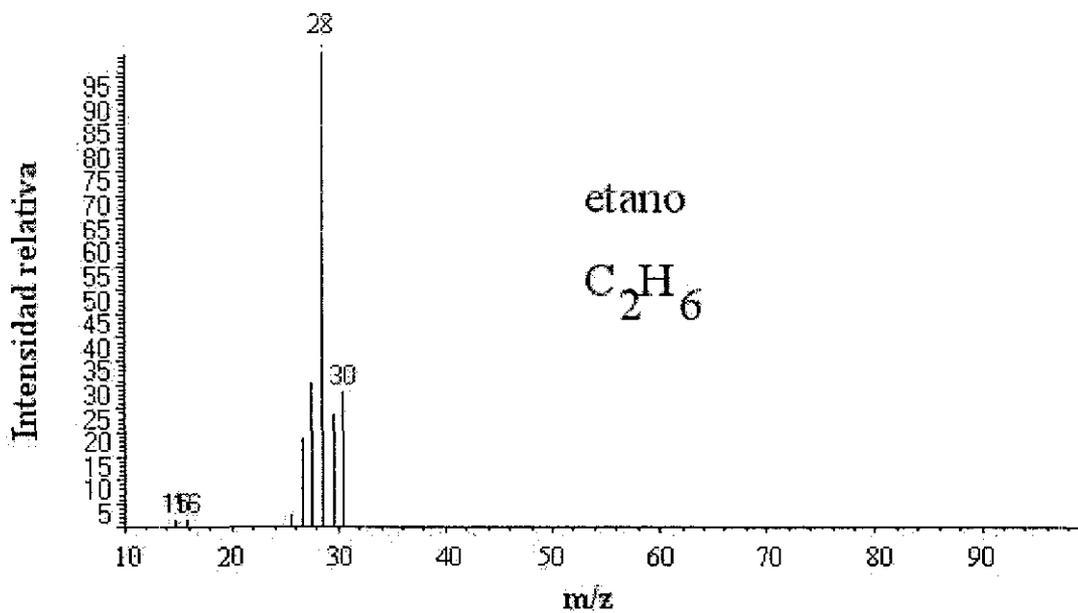
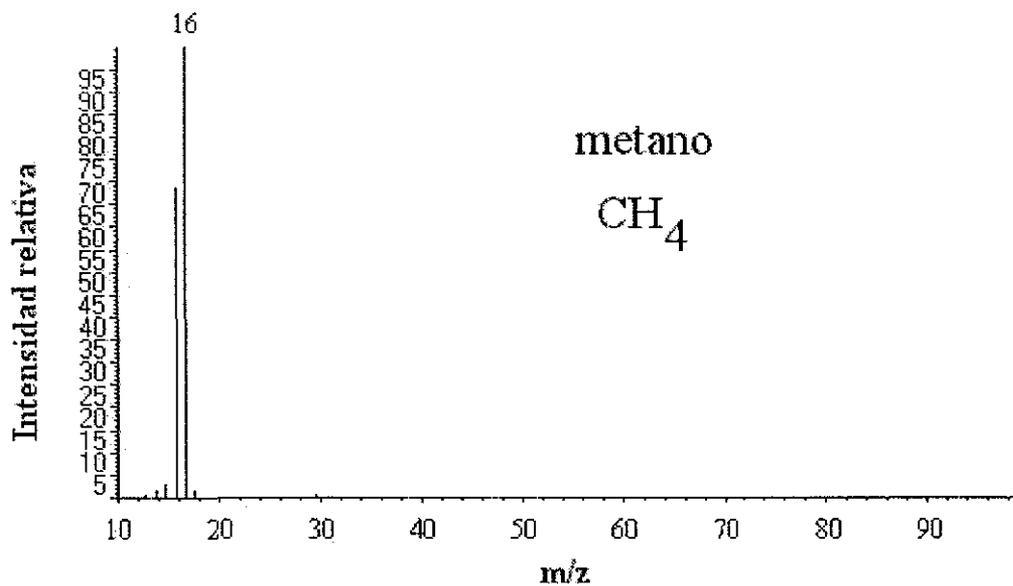
## 5. CONCLUSIONES.

- El reactor de alta temperatura y elevada presión Parr, permite una buena simulación de un sistema hidrotermal submarino de la Tierra, debido a que en él se pueden mantener condiciones de presión y temperatura similares a las que se presentan en las ventilas hidrotermales submarinas de la Tierra actual.
- Los compuestos orgánicos gaseosos producidos en el sistema hidrotermal simulado pueden ser separados e identificados por técnicas acopladas de análisis, como la cromatografía de gases y espectrometría de masas.
- La producción de compuestos orgánicos gaseosos en el sistema hidrotermal submarino se favorece por la presencia de un catalizador reactivo como lo es la pirita ( $\text{FeS}_2$ ). En ausencia de este mineral no se forma ningún tipo de compuesto, ni es posible descomponer la molécula del nitrógeno, del dióxido de carbono y del metano.
- En un sistema hidrotermal simulado partiendo de 1000 mbar de fase gaseosa  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$ , 200 ml de fase acuosa (agua desionizada y desgasificada) y 3 gr de fase mineral (pirita) por 24 horas de reacción a  $350^\circ\text{C}$ , es posible la síntesis de tioles e hidrocarburos (saturados, insaturados y aromáticos). En fase gaseosa ( $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ ), en las mismas condiciones, además de hidrocarburos y tioles se sintetizaron dos compuestos nitrogenados, el cianuro de hidrógeno ( $\text{HCN}$ ) y el acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{-CN}$ ).

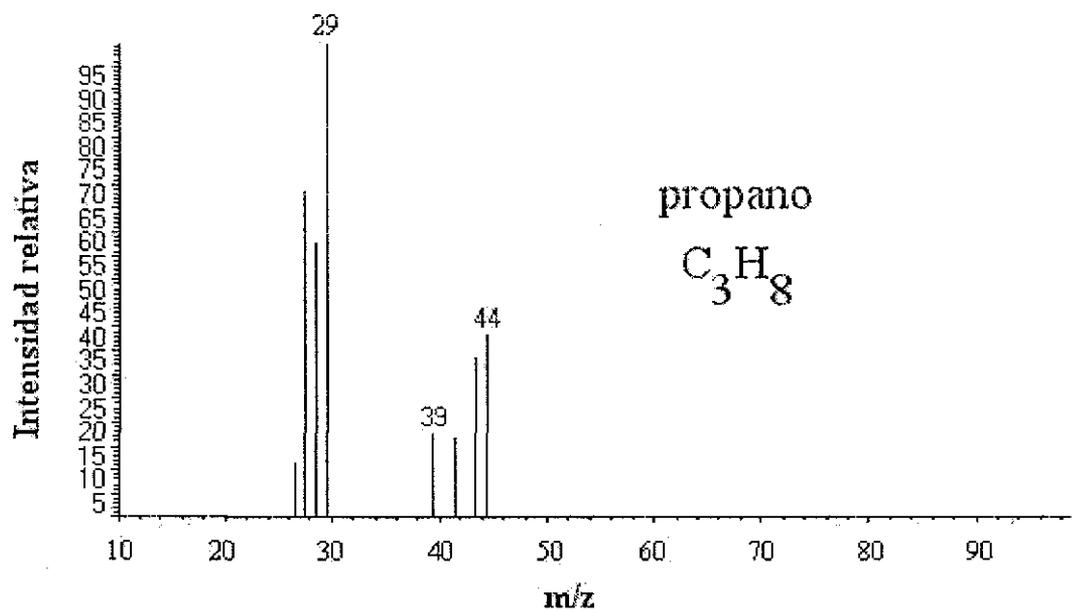
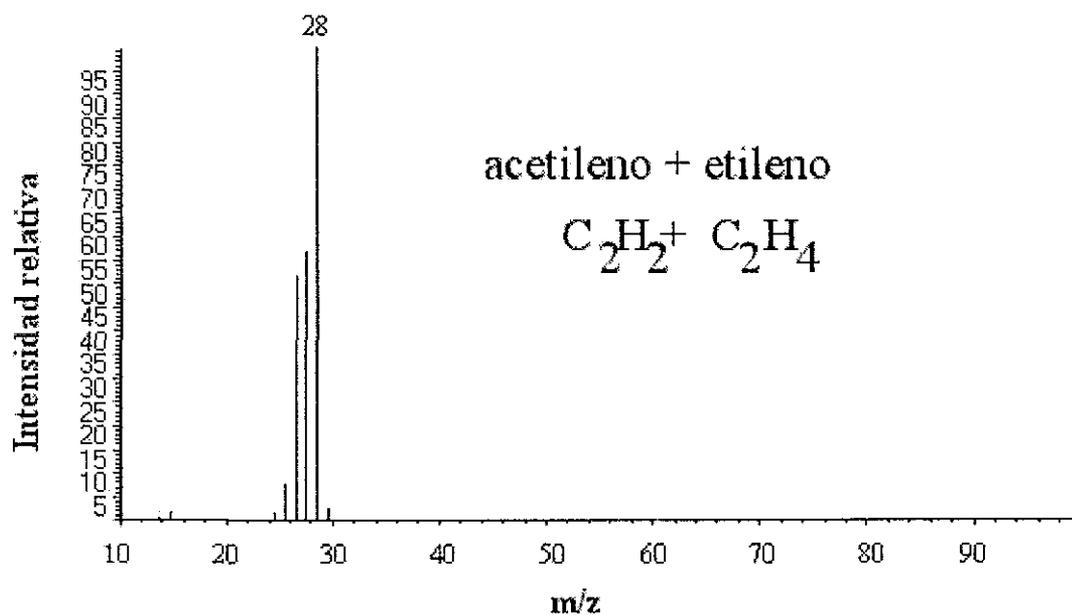
- La simulación del sistema hidrotermal submarino muestra la posibilidad de fijar abióticamente el nitrógeno, debido a que se forman compuestos nitrogenados, el cianuro de hidrógeno y el acetonitrilo, que pudieron dar origen a las primeras moléculas biológicamente importantes (aminoácidos, purinas, pirimidinas, urea, etc.) en la Tierra primitiva.
- En este proyecto se demuestra que es posible bajo las condiciones de trabajo utilizadas la ruptura de la molécula de nitrógeno, ya que se detectan compuestos nitrogenados.
- Este trabajo es el cimiento de una investigación más detallada, que permitirá determinar el papel que jugaron las ventilas hidrotermales en la Tierra primitiva y posiblemente en Europa (Satélite de Júpiter) como fuente de producción de los primeros compuestos biológicamente importantes.

## **6.- APENDICE A.**

**Espectros de masas de las especies químicas, producidas en el sistema hidrotermal simulado**



**Figura A1.** Espectros de masas para el metano (CH<sub>4</sub>) y el etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.



**Figura A2.** Espectros de masas para el acetileno + etileno ( $C_2H_2 + C_2H_4$ ) y el propano ( $C_3H_8$ ) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

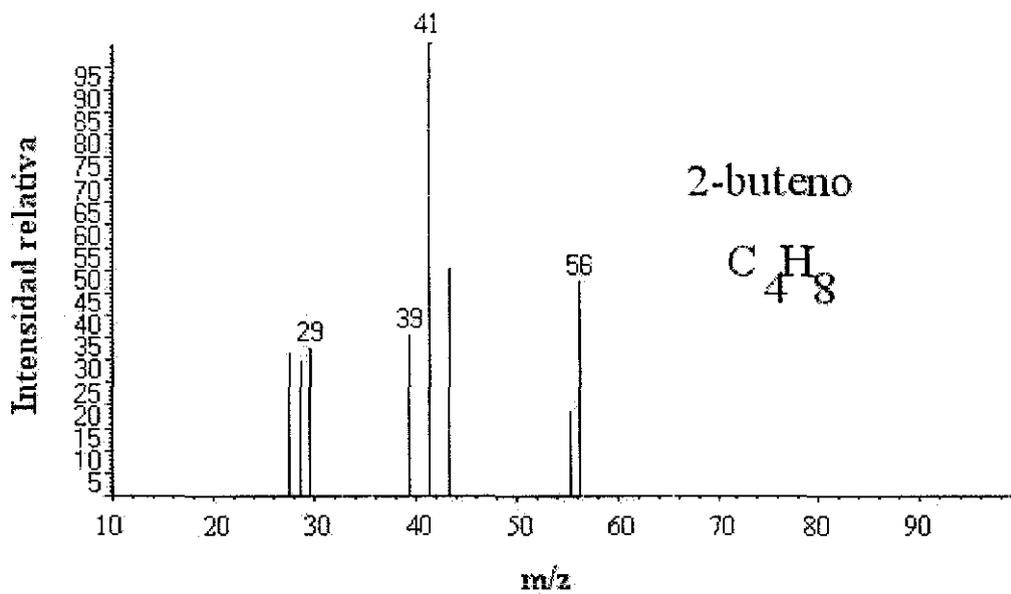
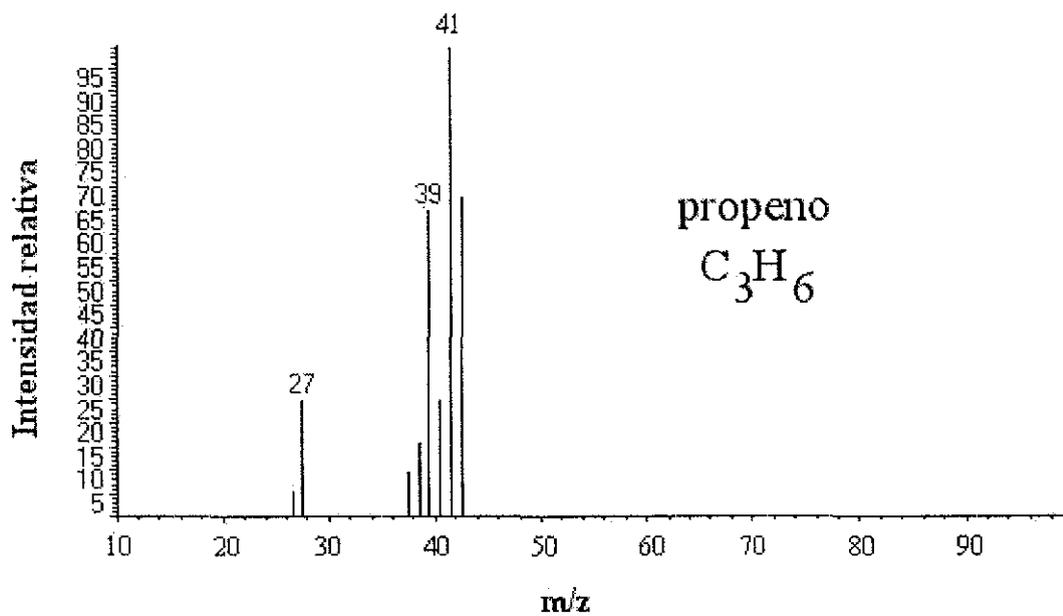


Figura A3. Espectros de masas para el propeno ( $C_3H_6$ ) y el 2-buteno ( $C_4H_8$ ) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

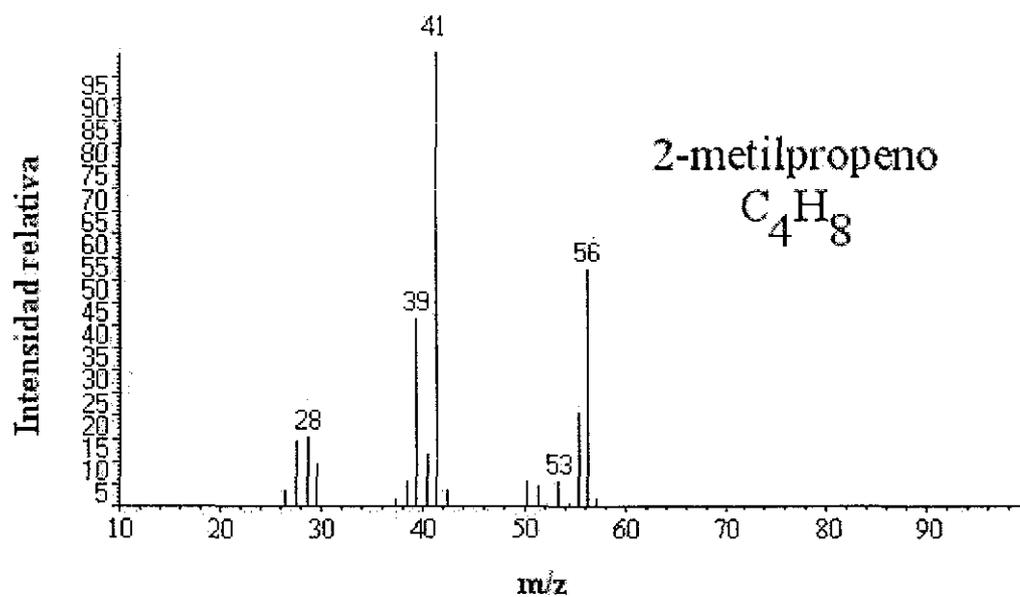
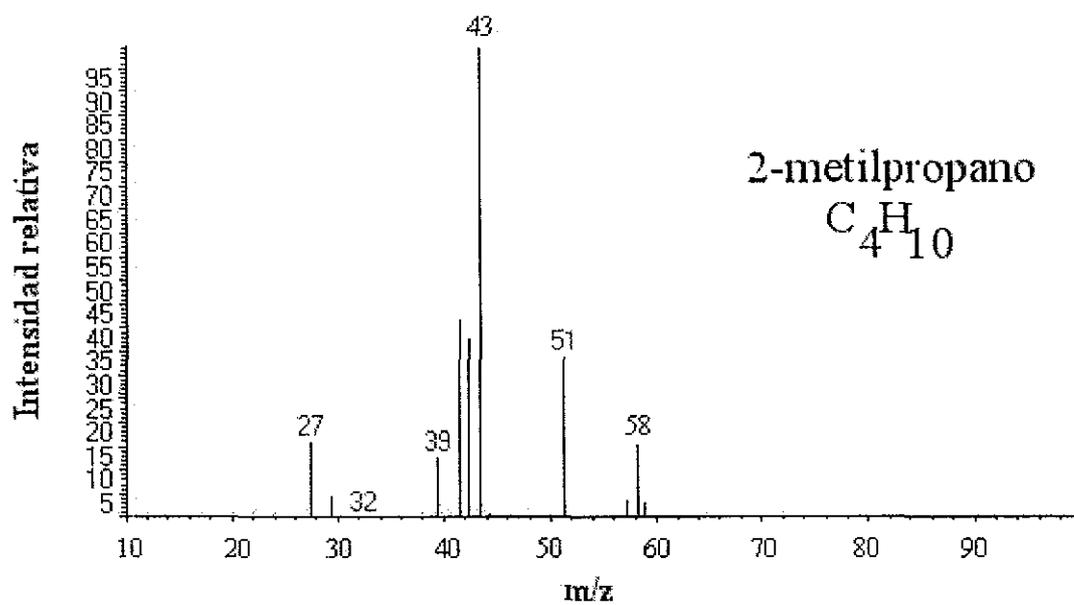
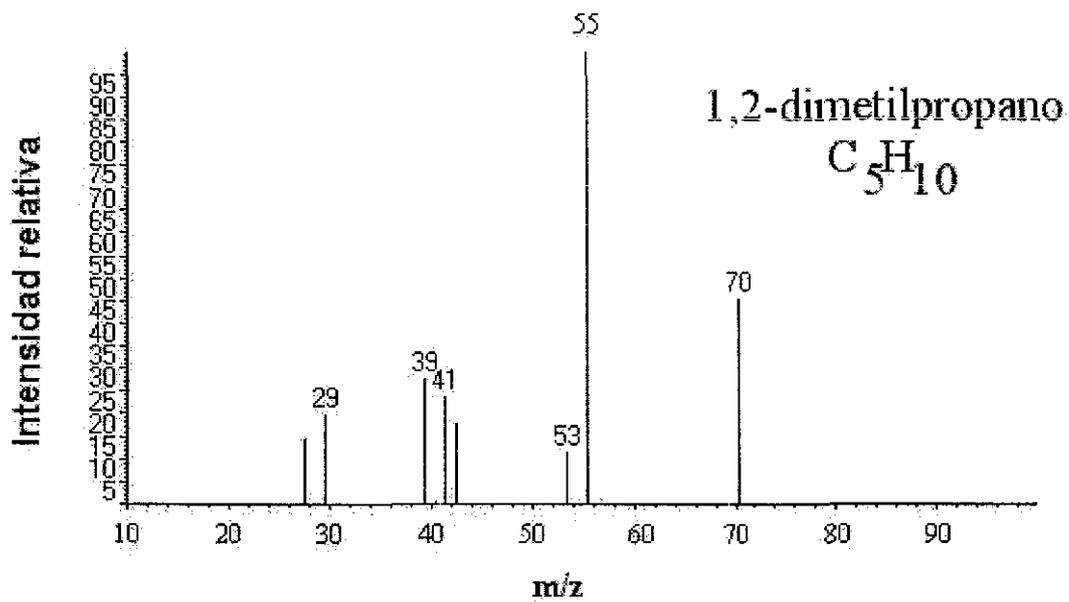
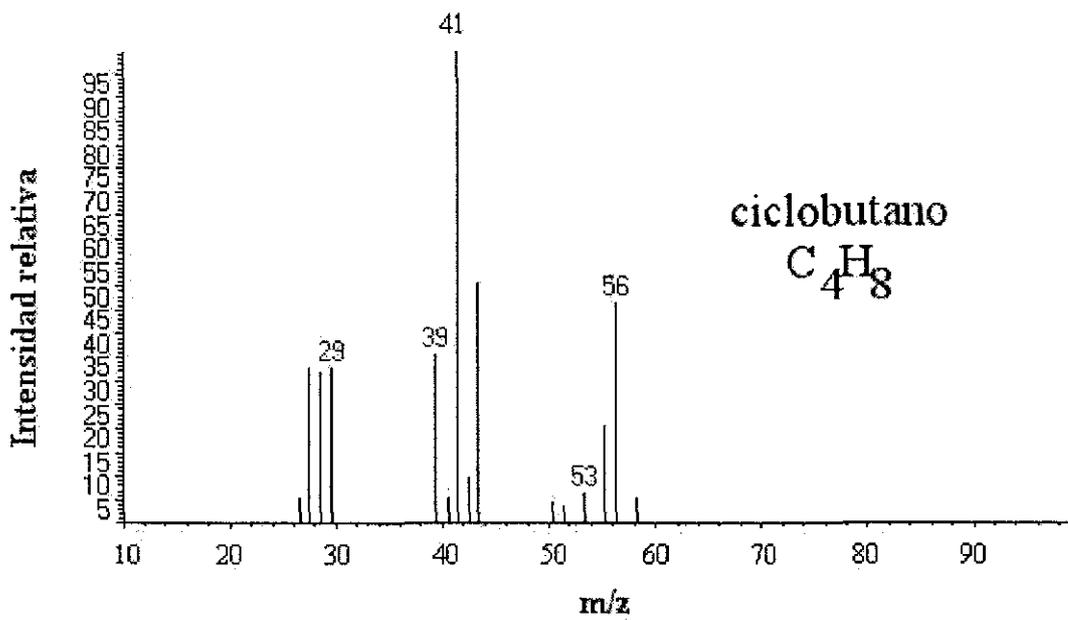
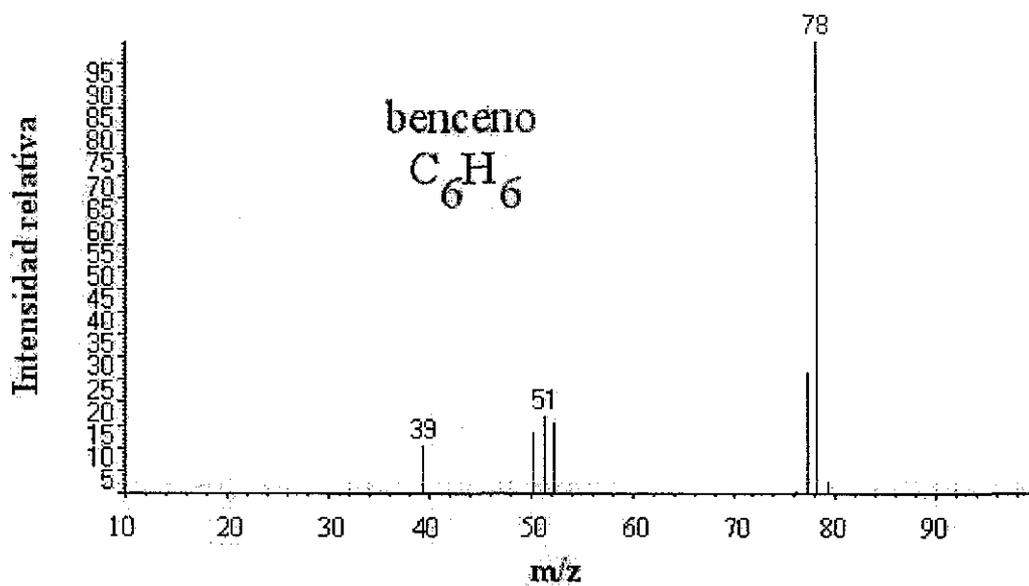
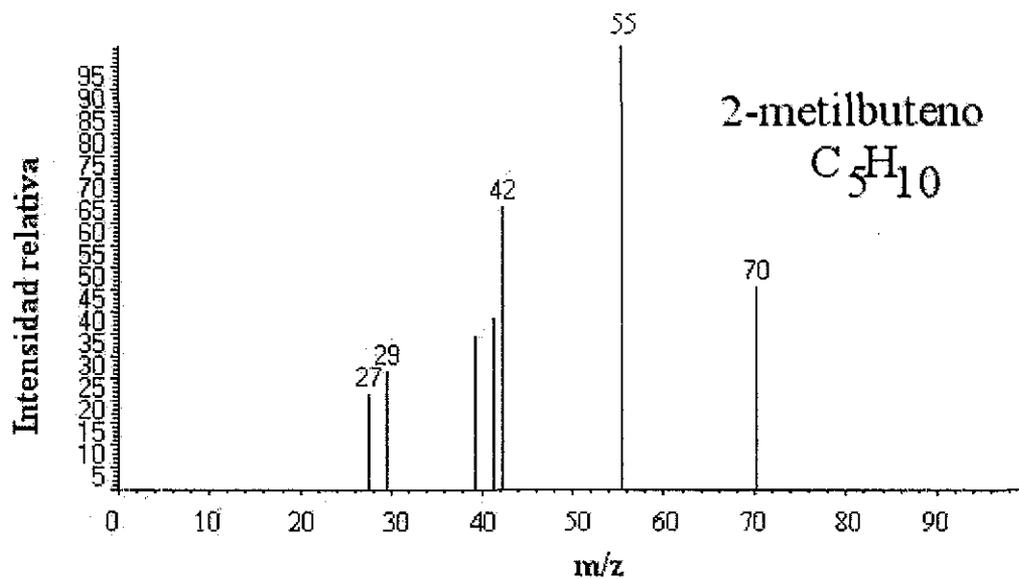


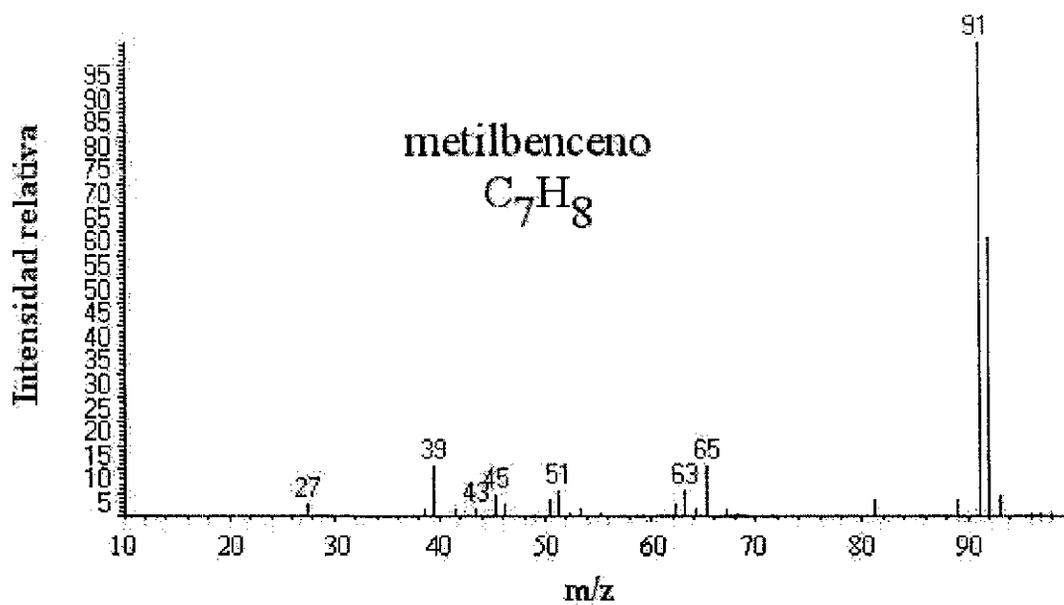
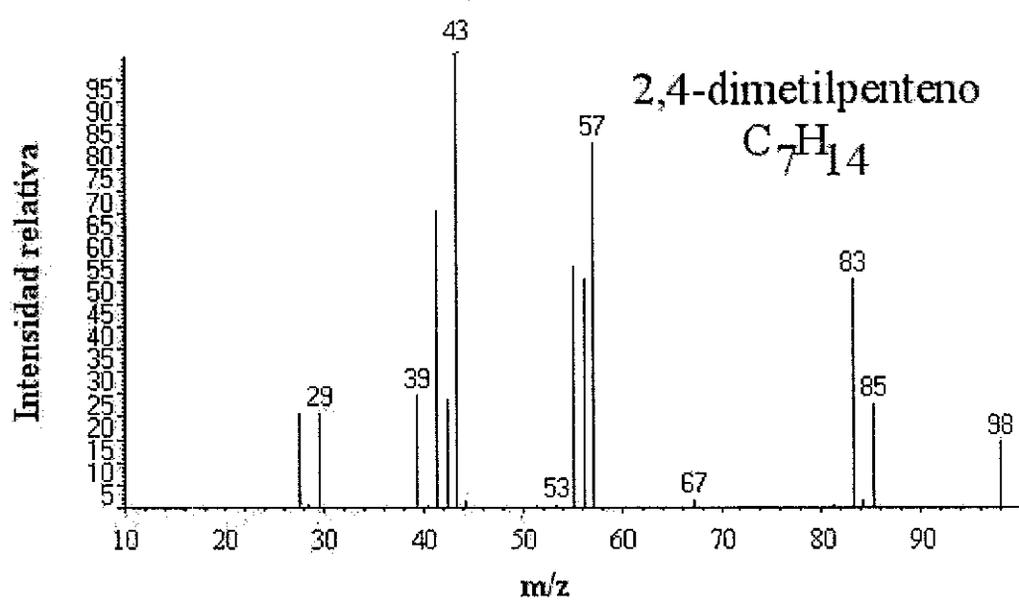
Figura A4. Espectros de masas para el 2-metilpropano ( $C_4H_{10}$ ) y el 2-metilpropeno ( $C_4H_8$ ) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.



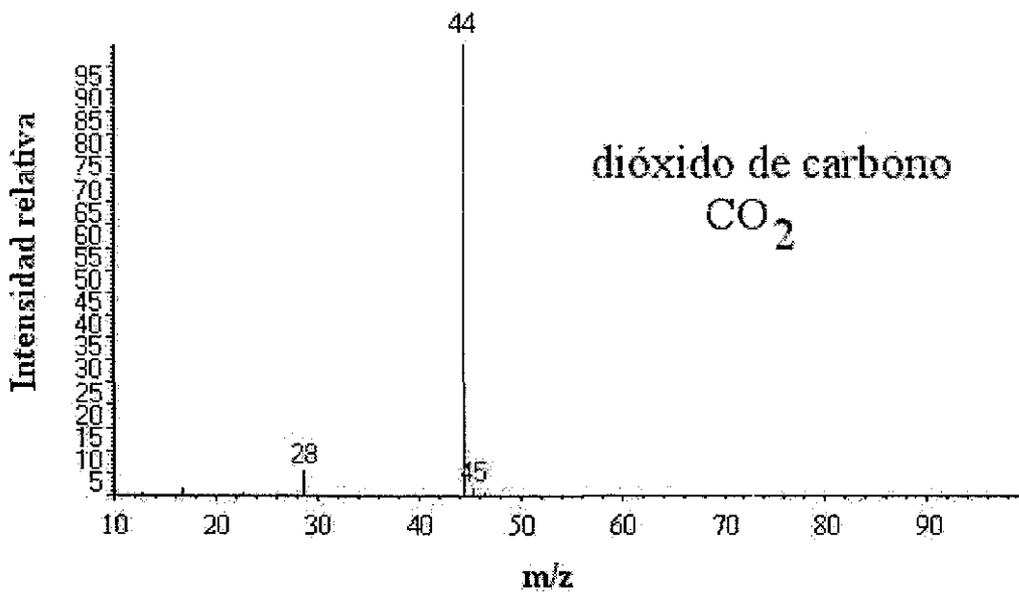
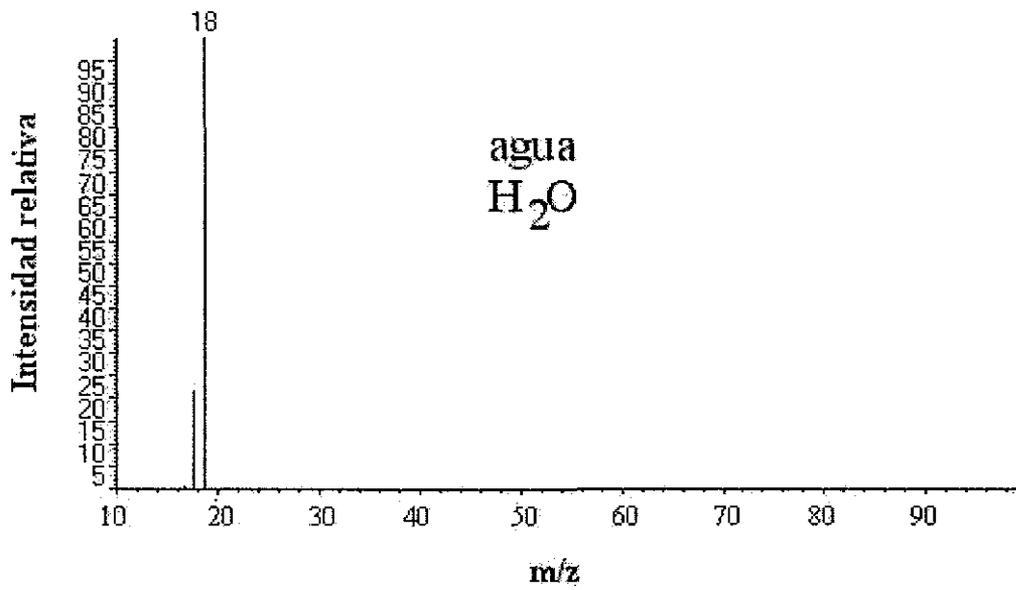
**Figura A5.** Espectros de masas para el ciclobutano ( $C_4H_8$ ) y el 1,2-dimetilpropano ( $C_5H_{10}$ ) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.



**Figura A7.** Espectros de masas para el 2-metilbuteno (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) y el benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.



**Figura A8.** Espectros de masas para el 2,4-dimetilpenteno ( $C_7H_{14}$ ) y el metilbenceno ( $C_7H_8$ ) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.



**Figura A9.** Espectros de masas para el agua ( $H_2O$ ) y el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

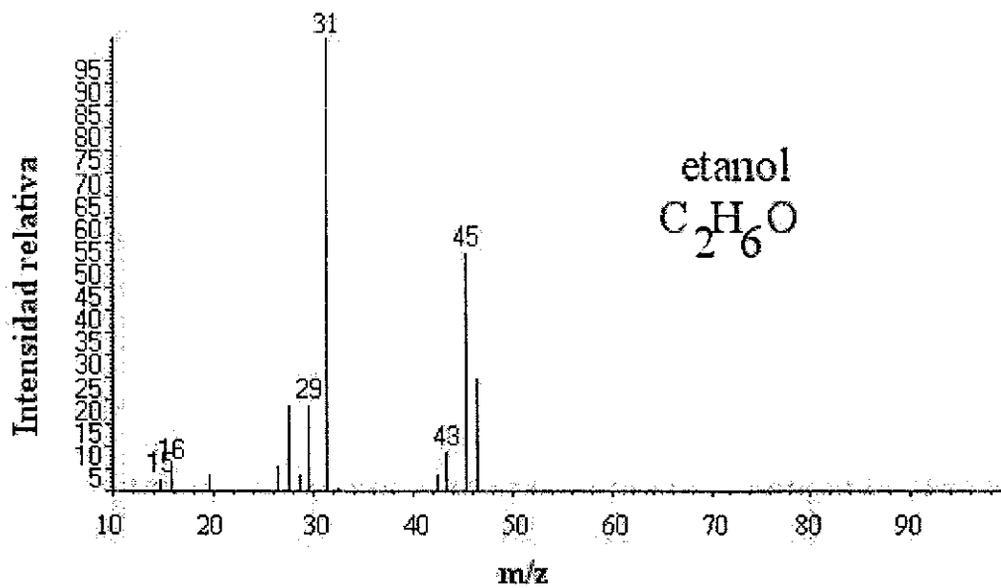
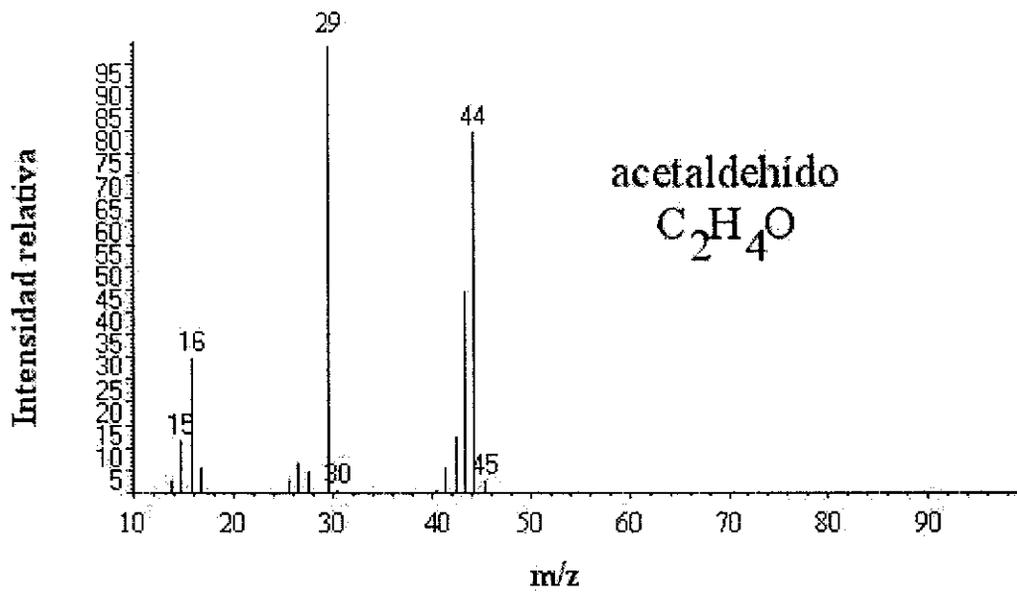


Figura A10. Espectros de masas para el acetaldehído ( $C_2H_4O$ ) y el etanol ( $C_2H_6O$ ) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

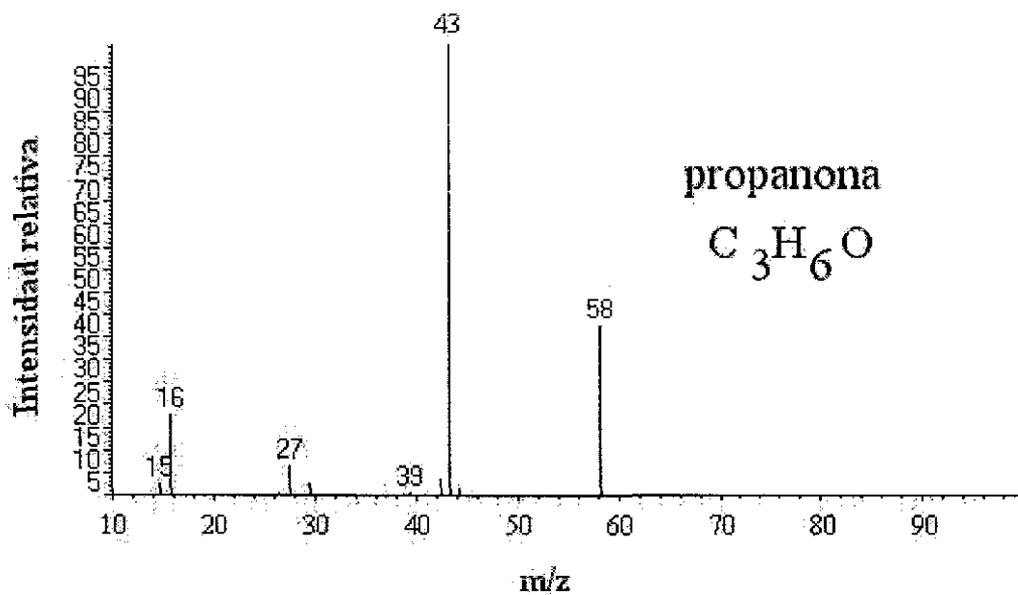
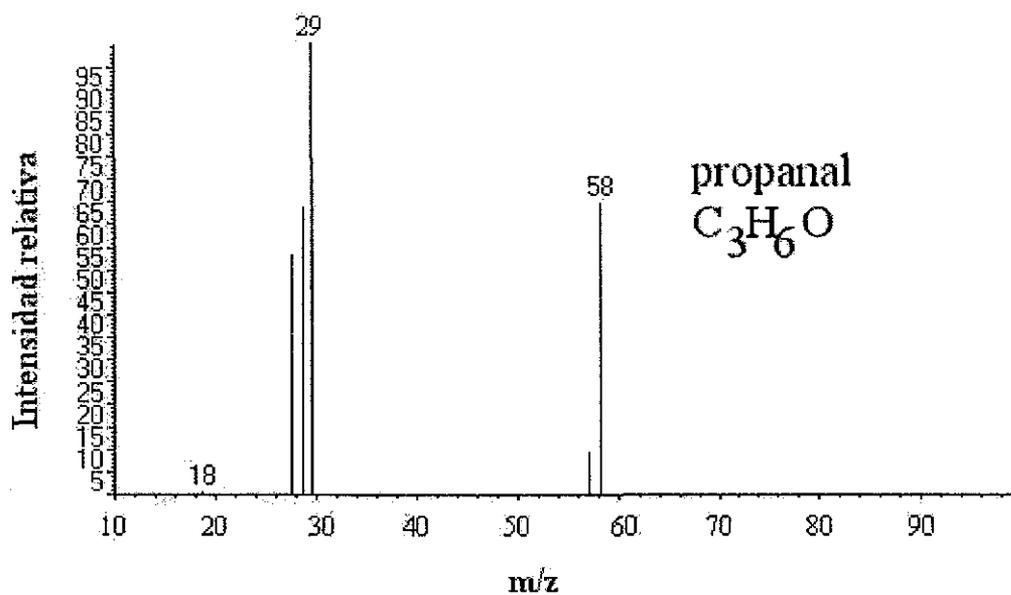
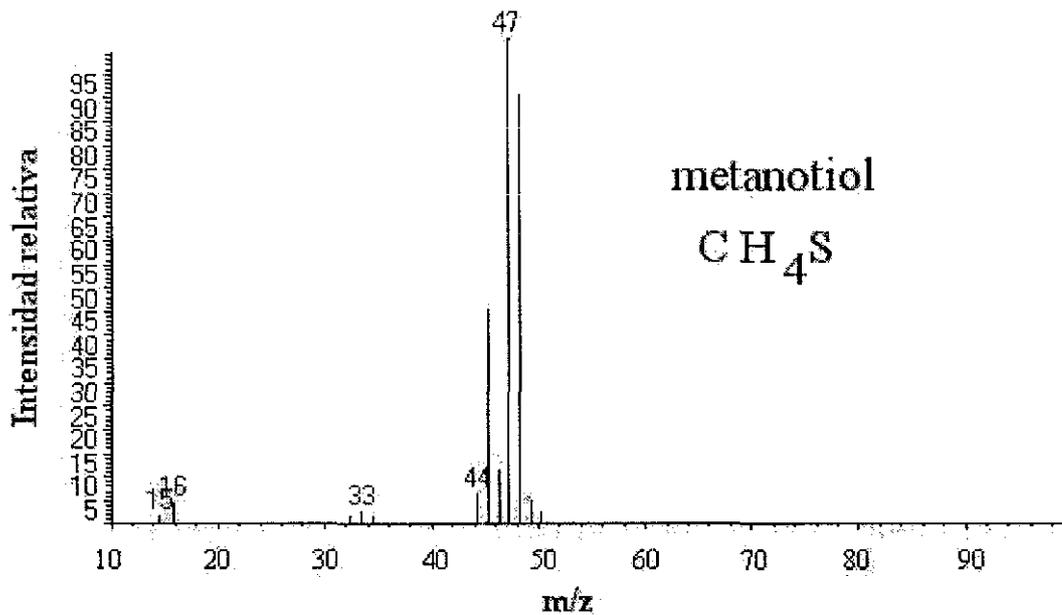
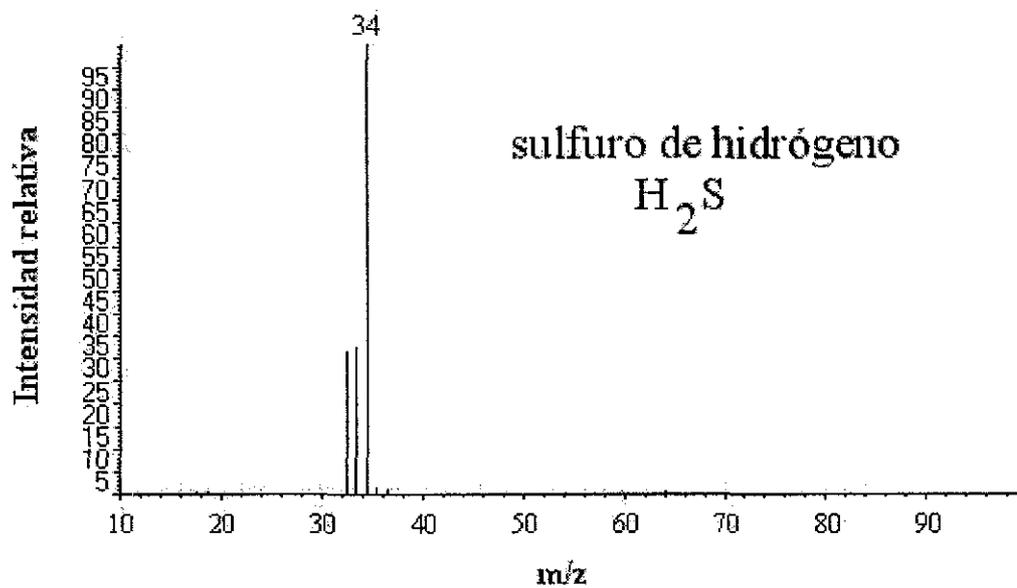


Figura A11. Espectros de masas para el propanal ( $C_3H_6O$ ) y la propanona ( $C_3H_6O$ ) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.



**Figura A12.** Espectros de masas para el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) y el metanotiol ( $CH_4S$ ) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

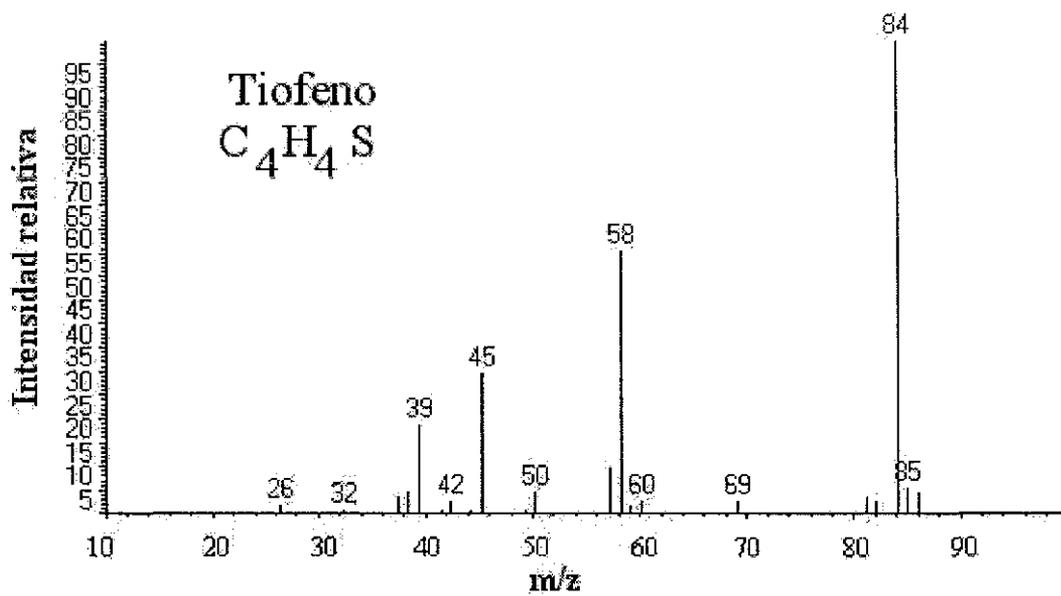
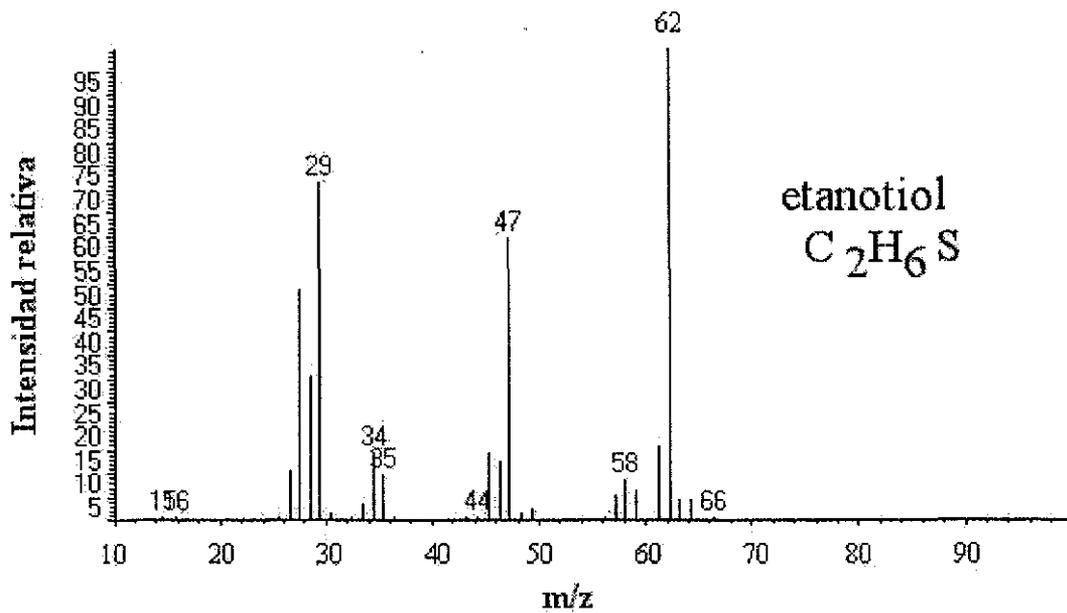
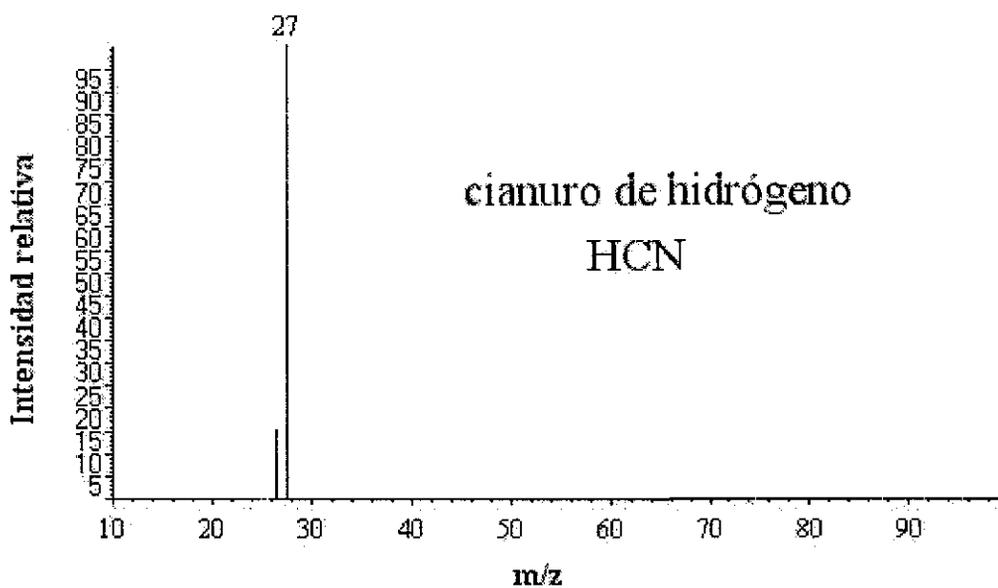
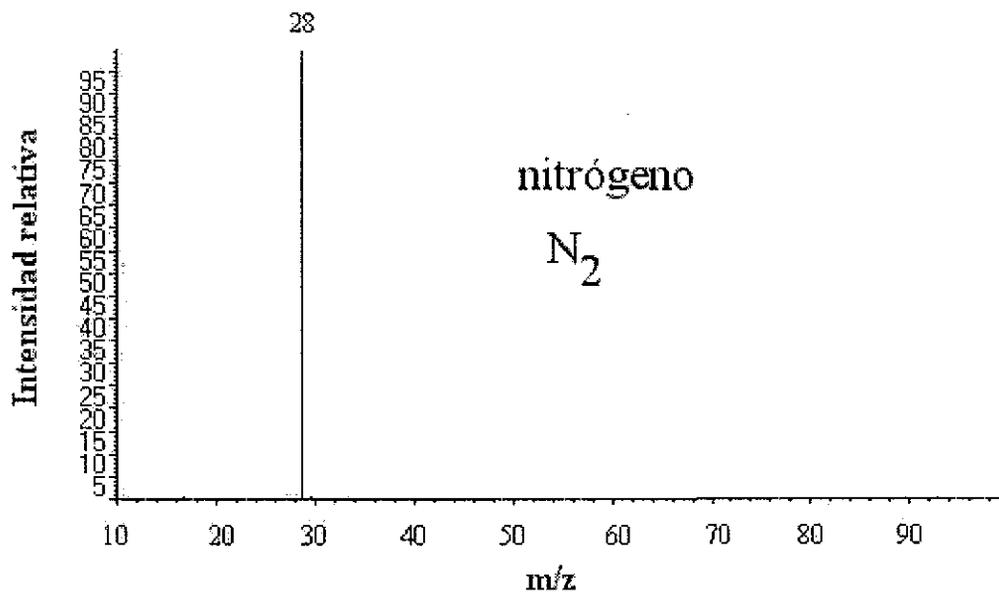
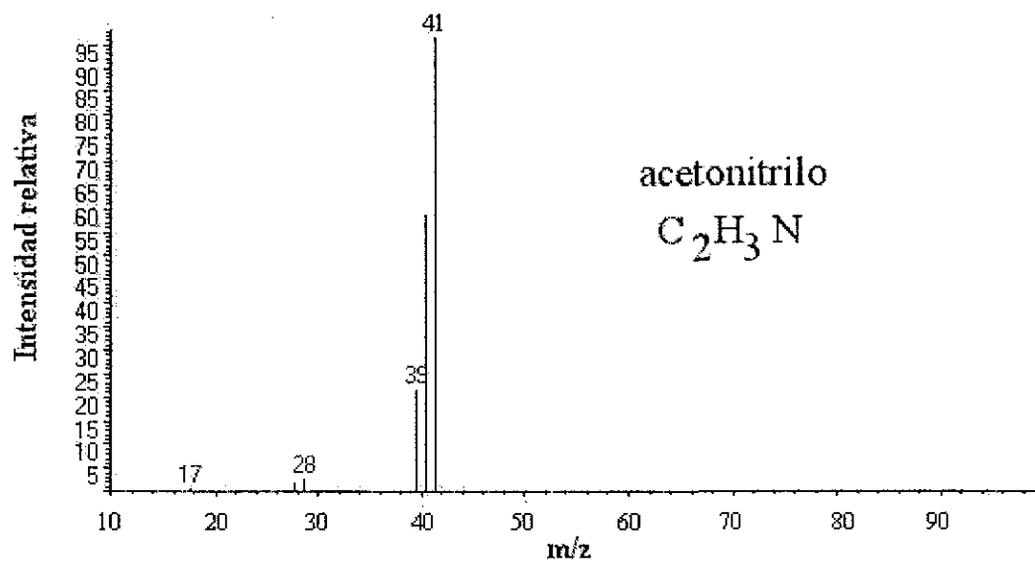


Figura A13. Espectros de masas para el etanotiol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S) y el tiofeno (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.



**Figura A14.** Espectros de masas para el nitrógeno ( $N_2$ ) y el cianuro de hidrógeno (HCN) producidos en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.



**Figura A15.** Espectro de masas para el acetonitrilo ( $C_2H_3N$ ) producido en el sistema hidrotermal simulado. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM

**7. APENDICE B.**  
**Caracterización química de la pirita.**



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
1977

## INSTITUTO DE GEOLOGIA, U. N. A. M. Laboratorio de Rayos X

México, D.F. a 14 de noviembre del 2000

**Fanny Reisman Moussan**  
Intituto de Ciencias Nucleares  
P r e s e n t e

### 1. Antecedentes:

Con fecha 10 del presente me fue entregada una muestra con el fin de comprobar si el mineral se trataba de Pirita mediante difracción re rayos X. La muestra pertenece al proyecto: "**Simulación de sistemas hidrotermales submarinos para la síntesis de compuestos nitrogenados precursores de la biogénesis**".

### 2. Procedimiento seguido:

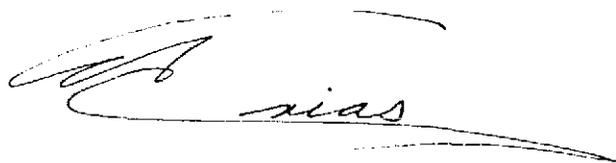
- a) La muestra fue molida en un mortero de ágata y colocada en portamuestras normal. El difractograma fue corrido en un difractómetro Phillips Mod. 1130/96 (generador) y PW 1050/25 (goniómetro), utilizando radiación  $\text{Cu } \alpha$ , en el intervalo angular de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , en las condiciones normales de operación: 30 kV y 20 mA y con un factor de escala de  $1 \times 10$ . En los casos en que la señal (pico) se sale de la gráfica, se modifica el factor de escala y se vuelve a correr el difractograma el intervalo angular requerido por la misma.
- b) El difractograma fue medido con el fin de asignar los valores de las distancias interplanares correspondientes a las reflexiones (picos).

c) El difractograma fue cuidadosamente analizado con el fin de determinar las especies mineralógicas presentes.

## RESULTADO

El mineral si correspondió al mineral buscado, **Pirita**.

Atentamente

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Arias', with a long horizontal flourish extending to the right.

M.C. Ma. Angélica del C. Arias Herrerías



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE GEOLOGIA  
APARTADO POSTAL 70-296 CIUDAD UNIVERSITARIA  
04510 MEXICO, D. F.

Departamento de Geoquímica  
Octubre 26, 2000

**Ing. Enrique González Torres**  
**Secretario Técnico del Instituto de Geología, UNAM**  
**Presente.**

LFRX8800

A continuación me permito detallar los resultados del análisis por fluorescencia de rayos X realizado a dos muestras que nos fueron enviadas por la maestra Fanny Reisman, adscrita al departamento de Química Analítica del ICMYL.

Muestra	Si %	Al %	S %	Ca %	Ti %	Fe %	O %	Suma %
Pirita española	1.80	0.994	49.20	0.557	0.461	43.9	2.15	99.09
Pirita Zacatecas	0.193	0.052	54.8	<0.040	<0.004	44.2	*	99.30

\*El límite mínimo de detección de oxígeno en pirita no se ha determinado ya que no es un material ni un elemento comúnmente analizado en nuestras instalaciones; sin embargo se considera que debe estar por debajo de 0.7%

El análisis fue realizado utilizando el programa SEMIQNT en muestra prensada

Sin otro particular de momento quedo de usted,

Atentamente

Quím. Rufino Lozano Santa Cruz  
Laboratorio de Fluorescencia de rayos X

Ccp. Dra. Elena Centeno García. Encargada del Departamento de Geoquímica  
Interesado

## 8.- BIBLIOGRAFIA.

- Appel, P. W. U.** (1979). Stratabound copper sulfides in a banded iron formation and in basaltic tuffs in the early Precambrian Isua supracrustal belt, West Greenland, *Econ. Geol.* 74: 45-52.
- Atkins, P. W.** (1986). *Physical Chemistry*. Third edition. *Oxford University Press*, Walton Street, Oxford, Inglaterra.
- Bada, J. L., Bigham, C. and Miller, S. L.,** (1994). Impact melting of frozen oceans on the early Earth; Implications for the origin of life. *Proc. Natl. Acad. Sci. Usa* 91:1248-1250.
- Bar-Nun, A. and Hartman, H.** (1978). Synthesis of organic compounds from carbon monoxide and water by UV photolysis. *Origins of life* 9: 93-101.
- Bischoff, L. J. and Seyfried, E. W.** (1978). Hydrothermal Chemistry of Seawater from 25° to 350°C. *American Journal of Science*, Vol. 278, 838-860.
- Brandes, J. A., Boctor, Z. N., Cody, D. G., Cooper, A. B., Hazen, M. R. And Yoder S. H.** (1998). Abiotic nitrogen reduction on the early Earth. *Nature* 395: 365-367.
- Bernad, R., Simoneit T.** (1992). Aqueous organic geochemistry at high temperature/high pressure. *The Origins of life and evolution of the biosphere* 22: 43-65.
- Brewster, Q. R., C. A. VanderWerf, W. E. McEwen.** (1970). *Unitized Experiments in Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edition, *Litton Educational Publishing, Inc.*
- Borucki, W. J., Chameides, W. L.** (1984). Lightning; Estimates of the rates of energy dissipation and nitrogen fixation. *Rev Geophys. Space Phys.* 22:363-372.
- Canalas, R., Alexander, E. C., and Manuel, O. K.** (1968). Terrestrial abundance of noble gases. *J. Geophys. Res.* 72: 3331-3334.
- Canuto, V. M., Levine, J. S., Augustsson, T. R., and Imhoff, C. L.,** (1983). Oxygen and ozone in the early Earth's atmosphere. *Precambrian research*, 20:109-120.

- Chang, S.**, (1994). The planetary setting of prebiotic evolution. Early life on Earth. Nobel symposium No. 84 (*Bengtson eds*). Columbia U. P. New York, pp. 10-23.
- Chyba, C.** (1992). The violent environment of the origins of life. *Frontiers of life* (Tran Thanh Van J, & K., Mounolou, J. C., Schneider, J. and Mckay, C, Eds.) Editions Frontieres.
- Chyba, C. & 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.
- Connolly, J. F.** (1966). Solubility of hydrocarbons in water near the critical solution temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* 11: 13-16.
- Corliss, J. B., Baross, J. A. and Hoffman, S. E.** (1981). An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth. *Ocean Acta* N°SP, 59-69.
- de la Rosa, C. J. G.** (2001). Estudio de irradiaciones tipo relámpago en una atmósfera simulada de Titán. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, *UNAM*, México D. F.
- Do, I, and F. Raulin.** (1989). Analysis of Low-Molecular-Weight Hydrocarbons and Nitrile with a poraPLOT Q Porous Polymer Coated Open-Tubular Capillary Column. *Journal of Chromatography* 481, 45-54.
- Dowler, M. J. and Ingmanson, D. E.** (1979). Thiocyanate in Red Sea brine and its implications, *Nature* 279: 51-52.
- Ferris, P. J. and Edelson, E. H.** (1978). Chemical evolution XXXI. Mechanism of the condensation of cyanide to HCN oligomers. *J. Org. Chem.* 43:3989:3995.
- Ferris, P. J. and W. J. Hagan.** (1984). Tetrahedron Report Number 162. HCN and chemical evolution: The possible role of cyano compounds in prebiotic synthesis. *Tetrahedron* 40 (7), 1093-1120.

- Ferris, P. J.** (1992). Chemical Markers of prebiotic chemistry in hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 22, 109-134.
- Gaffey, M. J.** (1997). The early solar system. *Origins of life and evolution of the biosphere* 27:185:203.
- Getoff, N., Scholes, G. and Weiss, J.** (1960). Reduction of carbon dioxide in aqueous solutions under the influence of radiation. *Tetrahedron Letters*. Num. 18, pp 17-23.
- Hodgson, C. J. and Lydon, J. W.** (1977). Geological setting of volcanogenic massive sulphide deposits and active hydrothermal systems; some implications for exploration. *CIM Bulletin* 70: 95-106.
- Holm, G. N.** (1992). Why are hydrothermal systems proposed as plausible environments for the origin of life?. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 22, 5-14.
- Holm, G. N. and Hennessey, C. R.** (1992). Hydrothermal systems; Their varieties, dynamics, and suitability for prebiotic chemistry. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 22: 15-31.
- Holland, H. D.** (1984). The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Princeton Univ. Press, Princeton NJ. Pp. 89-127.
- Huheey, E. J.** (1978). Inorganic Chemistry (Principles of Structure and Reactivity), *Harper & Row, Publishers, Inc.*, Second Edition (Estados Unidos de America), pp 812-815.
- Hunt, J. M.** (1979). Petroleum Geochemistry and Geology. W. H. Freeman and Company.
- Ingmanson, D. E. and Dowler M. J.** (1977). Chemical evolution and the evolution of the Earth's crust, *Origins Life Evol. Biosphere* 8: 221-224.

- Ingmanson, D. E. and Dowler M. J. (1981).** Chemical evolution and plate tectonics, in *Origin of life* (ed. Y. Wolman), *Reidel Publishing Co., Dordrecht*, pp. 129-134.
- Johnson, J. W. and Norton, D. (1991).** Critical phenomena in hydrothermal system: state, thermodynamic, electrostatic, and transport properties of H<sub>2</sub>O in the critical region. *Amer. J. Sci.* 291: 541-648.
- Kasting, F. J. (1993 (a)).** Earth's Early Atmosphere. *Science* 259, 920-926.
- Kasting, F. J. (1993 (b)).** Evolution of the Earth's atmosphere and hydrosphere. *Organic Geochemistry* (Engel, M. H. and Macko, S. A. eds. ) Plenum Press, New York, pp 611-623.
- Kasting, F. J. (1991).** 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.
- Killey, D. S. and Delaney, J. R. (1987).** Two-phase separation and fracturing in mid-ocean ridge gabbros at temperature greater than 700°C. *Earth Planet. Sci. Lett.* 83: 53:66.
- Lalli, M. C. and Parsons R. T. (1993).** *Biological Oceanography and Introduction.* Pergamon Press Inc., First edition, 250-256.
- Maher, K. A. and Stevenson, D. J. (1988).** Impact frustration of the origin of life. *Nature* 331: 612-614.
- Mason, S. F. (1991).** *Chemical evolution; origin of the elements, molecules and living systems.* Clarendon Press. Oxford 317 pp.
- Michard, A., Albarede, F., Michard, A., Minster, J. F. and Charlou, J. L. (1983).** Rare-earth elements in high temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vents field (13°N). *Nature* 303:795-797.
- Miller, S. L. (1953).** Production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science* 117: 528-529.

- Miller, S. L. and Urey, H. C. (1959).** Organic compound synthesis on the primitive Earth. *Science* 130: 245-251.
- Miller, S. L. and Orgel, L. E. (1974).** The origins of life on the Earth. Prentice-Hall, New York.
- Morrison, T. R. and Boyd, N. R. (1990).** Organic Chemistry.. *Allyn and Bacon, Inc.* Boston, Massachusetts, E.U.A. Fifth Edition.
- Navarro-González, R. (2000).** Nitrogen fixation in planetary environments; A comparison between mildly reducing and neutral atmospheres, (Eds J. Chela-Flores, G. Lemarchant and J. Oro). *Astrobiology Origins from the Big Bang to Civilization.* Kluwer Academic Publishers Dordrecht, The Netherlands, 85-96.
- Navarro-González, R., C. P. McKay and D. N Mvondo. (2001(a)).** A possible nitrogen crisis for Archaean life due to reduced nitrogen fixation by lightning. *Nature* 412, 61-64.
- Navarro-González, R., S. I. Ramírez, J. G. de la Rosa, P. Coll., and F. Raulin. (2001(b)).** Production of Hydrocarbons and Nitriles by Electrical Processes in Titan's Atmosphere. *Advances in Space Research.*, 27(2), 271-282.
- Nils, G., and Remy J. (1992).** Hydrothermal systems; their varieties, dynamics, and suitability for prebiotic chemistry. *Origins of life and Evolution of the Biosphere* 18, 15-31.
- Nisbet, E., & N. H. Sleep. (2001).** The habitat and nature of early life. *Nature* 409, 1083-1091.
- Nna Mvondo, D., Navarro-González, R., McKay, C. P., Coll, P., and F. Raulin (2001)** Production of nitrogen oxides by lightning and coroneae discharges in simulated early Earth, Venus and Mars environments. *Adv. Space. Res.* 27:217-223.
- O'Connor, R. (1974).** Fundamentals of Chemistry. *Happer & Row, Publishers, Inc.,* New-York, EEUU.

- Oparín, A. I.** (1938). The origin of life. En: Bernal, J. D. 1967. *World Publ. Co., Cleveland*. Pp. 119-234.
- Óro, J.** and Kamat, S. S. (1961). Amino acid synthesis from hydrogen cyanide under possible primitive Earth conditions. *Nature* 190: 442-444.
- Owen, T., Cess, R. D.** and Ramanathan, V. (1979). Enhanced CO<sub>2</sub> greenhouse to compensate for reduced solar luminosity on early Earth. *Nature* 227: 640-642.
- Prince, L. C.** (1976). Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 60: 213-244.
- Ramírez, J. S. I.** (1998). Estudio experimental de los procesos de descargas corona en la troposfera de Titán. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, *UNAM*, México, D. F.
- Ramírez, J. S. I.** (2000). Estudio experimental de los procesos iniciados por plasmas fríos en la troposfera de Titán. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, *UNAM*, México, D. F.
- Rao, V. V., D. Mackay and O. Trass** (1967). A shock tube study of the high temperature reactions of nitrogen with hydrocarbons. *Canad. J. Chem. Eng.* 45: 61-67.
- Sakai, H., Gamo, T., Kim, E. S., Tsutsumi, M., Tonaka, T., Ishibashi, J., Wakita, H., Yamano, M.** and Oomori, T. (1990). Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in midOkinawa Trough backarc basin. *Science* 248, 1093-1096.
- Sanchez, R. A., Ferris, J. P.** and Orgel, L. E. (1966). Cyanoacetylene in prebiotic synthesis. *Science* 154: 784-793.
- Sanders, N. D.** (1986). Visual observation of the solubility of heavy hydrocarbons in near-critical water. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25:169-171.
- Schidlowski, M., Appel, R. W. V., Eichmann, R.** and Junge, C. E. (1979). *Geochim. Cosmochim. Acta* 43:189-199.

**Schopf, J. W.** and Walter, M. R. (1983). Archean microfossils: new evidence of ancient microbes. *Earth's earliest biosphere* (Schopf, J. W. Ed.) Princeton Univ. Press, Princeton, pp. 214-239.

**Segura, P. A.** (2001). Fijación del nitrógeno por relámpagos volcánicos en el Marte primitivo. Tesis de doctorado en Ciencias de la Tierra, *UNAM*, México, D.F.

**Shock, E. L.** (1988). Organic acid metastability in sedimentary basins. *Geology* 17: 886-890.

**Shock, E. L.** (1992). Chemical environments of submarine hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 22:67-107.

**Urey, C. H.** (1952). On the Early Chemical History of the Earth and the Origin of life. *National Acad. Sci USA*, 38, 351-363.

**Yanagawa, H.,** and Kensei Kobayashi. (1992). An experimental approach to chemical evolution in submarine hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 22:147-159.