

00523
24



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

INFLUENCIA DE UNA ARCILLA EN LA RADIOLISIS DE
ADENINA SIMULANDO MICROAMBIENTES PRIMITIVOS.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
ANDRES / GUZMAN MARMOLEJO



MEXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a digitalizar en formato electrónico e imprimir el contenido de mi trabajo de licenciatura.

NOMBRE: Andrés Guzmán Marmolejo

FECHA: 31 - X - 03

FIRMA: [Firma]

Jurado Asignado

Presidente: Mercedes Meljueiro Morosini
Vocal: María Asunción Castellanos Román
Secretario: Alicia Negrón Mendoza
1er. Suplente: Blas Flores Pérez
2do. Suplente: Georgina Artemisa Duarte Lisci

ESTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN:

Laboratorio de Química de Radiaciones y Radioquímica,
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.

ASESOR DEL TEMA

[Firma]
Dra. Alicia Negrón Mendoza

SUSTENTANTE

[Firma]
Andrés Guzmán Marmolejo

B

Esta tesis fue desarrollada bajo la dirección de la Dra. Alicia Negrón Mendoza, a quien le agradezco profundamente su constante apoyo, de igual manera agradezco al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM donde se realizó este trabajo.

e

Con amor a mi Mariposita, gracias por todo

A mis hermanos Memo y Nancy,

A mis padres

D

Contenido

RESUMEN	1
OBJETIVO	2
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	3
1.2. ANTECEDENTES FÍSICOS	5
1.3. FUENTES DE ENERGÍA EN LA TIERRA PRIMITIVA.	8
1.4. RADIACIÓN IONIZANTE.....	9
1.4.1. <i>Distribución y abundancia</i>	10
1.5. RADIÓLISIS DEL AGUA.....	13
1.6. PURINAS Y PIRIMIDINAS.....	13
1.7. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LAS BASES NITROGENADAS	14
1.8. SÍNTESIS ABIÓTICA DE BASES NITROGENADAS EN LA TIERRA PRIMITIVA	15
1.9. EFECTO DE LA RADIACIÓN γ SOBRE LAS BASES NITROGENADAS.....	16
1.10. LAS ARCILLAS.....	17
1.11. ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA.	17
1.12. LAS ARCILLAS EN LA EVOLUCIÓN QUÍMICA	21
2. PARTE EXPERIMENTAL	22
2.1. PURIFICACIÓN DEL AGUA	22
2.2. REACTIVOS QUÍMICOS EMPLEADOS	22
2.3. LIMPIEZA DEL MATERIAL DE VIDRIO	23
2.4. DOSIMETRÍA	23
2.5. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ADENINA LIBRE EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	23
2.6. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ADENINA-ARCILLA EN SUSPENSIÓN	24
2.7. EXTRACCIÓN DE ADENINA.....	24
2.8. IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	24
2.9. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS	26
2.10. CROMATOGRAFÍA.....	26

E

2.11. ESPECTROFOTÓMETRO DE UV-VIS.....	27
2.12. ESPECTRÓMETRO DE IR.....	27
2.13. ARREGLO EXPERIMENTAL.....	27
2.13.1. Estudios de desorción de adenina en arcilla	27
2.13.2. Radiólisis de adenina libre en solución acuosa	28
2.13.3. Radiólisis de adenina-montmorillonita en suspensión	29
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
3.1. VALOR G.....	30
3.2. ADSORCIÓN DE ADENINA	33
3.3. ESTUDIOS DE DESORCIÓN DE ADENINA EN LA MONTMORILLONITA DE NA	33
3.4. EFECTOS DEL PH EN LA RADÍOLISIS DE ADENINA LIBRE	36
3.5. EFECTOS DE LA CONCENTRACIÓN EN LA RADÍOLISIS DE ADENINA LIBRE	38
3.6. PRODUCTOS DE LA RADÍOLISIS.....	39
3.7. RADÍOLISIS DE ADENINA-MONTMORILLONITA EN SUSPENSIÓN.....	41
3.8. IMPORTANCIA DE LA ESTABILIDAD DE LA ADENINA EN AMBIENTES PRIMITIVOS	44
3.9. LA MONTMORILLONITA COMO AGENTE CONCENTRANTE.....	45
4. CONCLUSIONES.....	47
5. BIBLIOGRAFÍA.....	48
ÍNDICE DE FIGURAS	54
ÍNDICE DE TABLAS	55

Resumen

La evolución química es el estudio de las rutas de síntesis abióticas de compuestos de importancia biológica y los procesos por los cuales estas moléculas fueron aumentando en complejidad y ordenamiento, tomando en consideración las condiciones ambientales de la Tierra primitiva ^(1, 2).

Dos de los principales problemas de esta teoría, son las bajas concentraciones que debieron tener las moléculas y la inestabilidad de las mismas en las condiciones imperantes. Bernal en 1951 propuso a las arcillas como posibles agentes concentradores, catalizadores y/o protectores de moléculas. Sin embargo, nunca se había demostrado el efecto protector de la arcilla hacia un sustrato absorbido.

En este trabajo se estudió la radiólisis de adenina, en solución acuosa y adenina adsorbida en montmorillonita, simulando microambientes primitivos; con el objetivo de determinar la influencia de la arcilla en la radiólisis de esta base nitrogenada y corroborar si hay un efecto protector de la arcilla como postuló Bernal.

Los resultados indican que los productos del sistema de adenina en solución son dependientes del pH y la concentración. Al comparar la descomposición de la adenina en los dos sistemas (con y sin arcilla) se encontró una descomposición considerablemente menor en el sistema con arcilla. Así, a 42 K Gy se tiene que la adenina en solución se descompone por completo, en tanto que en el sistema adenina-arcilla se descompone menos del 10% de la base. Estos resultados apoyan la hipótesis de Bernal e intentan destacar la importancia de los microambientes en los procesos prebióticos.

Objetivo

- Determinar la influencia de la montmorillonita de Na en la radiólisis de adenina y corroborar si hay un efecto protector de la arcilla según los postulados de Bernal.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes Históricos.

Desde que el hombre tiene conciencia se ha preguntado por el origen de todas las cosas. De entre estas preguntas, tal vez la más controvertida sea la concerniente al origen de la vida. Una de las primeras respuestas la proporcionó Demócrito (460-370 años a. C.), que planteaba la posibilidad de la vida universal y la existencia de otros mundos ⁽²⁾.

No existe ningún sistema filosófico ni cultural que no haya abordado este tema. En todos los casos, las explicaciones del origen de la vida siempre se han amado en torno a dos corrientes ideológicas: idealismo y materialismo. En la primera de estas ideologías se considera a la materia viva como la manifestación de una "fuerza vital" o alma, capaz de engendrar vida en la materia inanimada. Lo anterior constituye la base de todas las doctrinas religiosas.

Gran parte de la corriente idealista se basa en el pensamiento Aristotélico, que expone que la materia viva es inanimada por sí sola, siendo el psiqué la fuerza vitalizadora, así Aristóteles describe la generación de diferentes tipos de seres vivos. Posteriormente sus ideas son interpretadas por teólogos del medioevo e incorporadas al cristianismo ^(3, 4, 5).

En el materialismo se aborda el problema desde un punto de vista distinto, en el cual la vida es un estado especial de la materia en la naturaleza y existe conforme a leyes universales. Esta corriente se originó en la antigua Grecia con Tales de Mileto y Anaximandro, ambos pensaban que la vida podía surgir de la combinación de los elementos sin la intervención de ninguna fuerza. A partir de aquí se derivó la teoría de la generación espontánea, que perduró hasta mediados del siglo XIX.

El derrumbe de la teoría de la generación espontánea comienza con Redi que en 1668 demuestra que los insectos son producidos por larvas. Pasteur en 1860 comprueba que las bacterias eran las responsables de la putrefacción de la carne, poniendo fin a la teoría de la generación espontánea ⁽⁶⁾.

Darwin en su obra "El origen de las especies" (1859) plantea por primera vez un marco evolutivo y de selección biológica natural para explicar la diversidad de formas existentes (especies); Sin embargo no intenta explicar el surgimiento de la vida, por lo que una solución a este problema fue la teoría de la Panspermia (postulada por Hermann E. Richter en 1865), que colocó el origen de la vida en algún lugar del espacio exterior de donde posteriormente migró a la Tierra.

Arrhenius en 1908 explica los posibles mecanismos de transporte de la materia viva por el medio interestelar, cambiándole el nombre a Radiopanspermia. Sin embargo, Paul Becquerel en 1920 pone a prueba la hipótesis de Arrhenius y Richter; estudia la interacción de la luz UV con diferentes esporas y bacterias; percatándose de la esterilidad del medio interestelar concluye que el origen de la vida debe ser terrestre.

A. I. Oparin (1894-1980) propone en 1924 un escenario en el cual se desarrollaron procesos de síntesis, ordenamiento y aumento de la complejidad molecular en la Tierra Primitiva, de manera independiente J. B. S. Haldane en 1929 propone un escenario similar ^(7,2).

Alfonso L. Herrera, un científico mexicano pionero en el tema, antes que Oparin, sintetizó aminoácidos, proteínas, polímeros y cúmulos moleculares que recordaban la estructura celular. Adelantándose a su época realizó experimentos empleando formaldehído y tiocianato de amonio, estas moléculas se descubrieron varias décadas después en el medio interestelar ⁽⁸⁾. Alfonso L. Herrera nació en la Ciudad de México en 1868 y murió en su laboratorio el 17 de septiembre de 1942. Desde 1897 desarrolló una serie de teorías y experimentos a los que llamó Plasmogenia (ciencia que estudia la generación del citoplasma). En 1942 se publica su último trabajo en la revista Science

intitulado "A new theory of the origin and nature of life" ⁽⁹⁾. Sin embargo, como lo escribe Sydney Fox en 1988, en su libro *The emergence of life*:

"... El pionero Alfonso Herrera no fue apreciado en su tiempo y fue devaluado hasta por científicos mexicanos. . . ."⁽⁵⁷⁾.

La evolución química es el estudio de las rutas de síntesis abiótica de compuestos orgánicos y los procesos por los cuales estas moléculas fueron aumentando en complejidad y ordenamiento. En todo momento se toman en consideración las condiciones ambientales, geológicas y astronómicas imperantes en la Tierra primitiva ^(10: 1).

A partir de la teoría de evolución química se desarrollaron los trabajos posteriores en torno al origen de la vida. Entre los más conocidos, se encuentran los de Urey (1952) y Miller (1953) que demuestran la síntesis abiótica de moléculas orgánicas simulando la atmósfera primitiva ^(11, 12). Los de Bernal, que en 1951 propone a las arcillas como agentes concentrantes y/o catalizadores y Oró en 1961, que plantea la posibilidad de síntesis de adenina a partir de HCN en las condiciones de la Tierra primitiva ⁽¹³⁾.

1.2. Antecedentes Físicos

La teoría de la Gran Explosión (Big-Bang), se origina a partir de las observaciones realizadas por Edwin Hubble que descubre la expansión del universo. En su forma moderna está basada en las ecuaciones de Friedmann que describen la dinámica y geometría del universo ^(14: 15).

De acuerdo con esta teoría, pocos minutos después de la gran explosión se formaron el hidrógeno y el helio. Mientras que los elementos más pesados se produjeron en el interior de las estrellas por procesos nucleosintéticos ^(16: 17).

La Vía Láctea tiene una edad aproximada de 15000 millones de años. Por su parte, el sistema solar tiene alrededor de 4500 millones de años. La composición

elemental de la nebulosa primordial, que dio origen al sistema solar, era de 70% hidrógeno, 28% helio y el 2% restante de oxígeno, carbón, neón y nitrógeno ^(18,17). En el espacio interestelar se han encontrado: vapor de agua, ácido cianhídrico, amoníaco y moléculas orgánicas como metanol, formaldehído, ácido fórmico, así como diferentes radicales ^(19, 20).

La atmósfera de la tierra primitiva fue un factor clave en la síntesis de moléculas importantes para el origen de la vida y por ellos se describirá con más detalle su evolución. La atmósfera primaria debió haber tenido una composición muy similar a la de la nebulosa solar de la cual se formó el sistema planetario, por lo tanto fue rica en hidrógeno, el cual redujo al carbón y nitrógeno ^(21, 22, 19). El amoníaco, uno de los componentes más abundantes en esta atmósfera, pudo haber sido eliminado por solubilidad en agua, adsorción en arcillas y fotólisis. Se calcula que habrían bastado 40 mil años para eliminar el amoníaco de la atmósfera ⁽¹⁹⁾. Kuhn (1979) y Kasting (1983) sugieren que la fotólisis del metano en presencia de vapor de agua, debió de haberlo eliminado rápidamente de la atmósfera primaria ^(19,23).

Rubey (1955), sugiere la existencia de una atmósfera secundaria que sustituyó a la primaria, ésta estaría compuesta principalmente por H₂O, CO₂, N₂, y S₂. El efecto invernadero provocado por esta atmósfera, pudo mantener la temperatura de la superficie terrestre más o menos constante entre los 30-50°C ⁽²⁴⁾. Ringwood (1979), Walker (1982) y Lewis (1984), entre otros, proponen que esta atmósfera fue formada por emanaciones volcánicas y el degasamiento de la corteza terrestre. Ambos fueron procesos rápidos, que ocurrieron a finales de la acreción¹, cuando el manto caliente a alta presión en el interior del planeta comenzó a emerger y al ser expuesto a las bajas presiones liberó los volátiles que contenía ^(22;23).

La fotólisis del agua en la atmósfera pudo producir una pequeña cantidad de oxígeno libre que pudo haber generado una delgada capa de ozono ⁽²⁵⁾. Esta capa pudo haber

¹ Procesos de acumulación y compactación de materia.

disminuido la radiación sobre la superficie terrestre, permitiendo el desarrollo de las primeras formas de vida. Cantidades más grandes de oxígeno, como las actuales, sólo son posibles por actividad fotosintética ^(19, 22, 26).

Es probable que en la Tierra primitiva el grosor de la litosfera haya sido mucho menor al actual, debido al calentamiento por acreción en el interior del planeta ⁽²¹⁾.

La superficie terrestre estuvo expuesta a una etapa de bombardeo pesado², comprendida desde hace unos 4400 millones de años, hasta unos 3800 millones de años atrás. Se ha estimado que la cantidad de materia acumulada fue de 4×10^{24} g, lo suficiente para formar una capa de por lo menos 2.4 Km de espesor ⁽²⁸⁾.

Varios autores dudan de la posibilidad de una evolución química durante este periodo, dado que las moléculas formadas serían rápidamente destruidas por la energía de los impactos y por la radiación UV proveniente del sol³, incluso estos impactos pudieron haber vaporizado completamente los océanos. ^(27, 28).

Sin embargo, otros autores proponen que estos cuerpos espaciales pudieron haber contribuido con material orgánico ^(29, 30), o bien, la energía térmica y de cavitación posterior a las colisiones pudo haber promovido la síntesis de compuestos de importancia biológica ^(1, 31, 20). Hace 3,500 millones de años, se cree que la temperatura de los océanos era de 30-50°C y el pH de entre 9 y 11 ^(32, 24).

El pH del océano contemporáneo es de alrededor de 8.1 ± 0.2 y Algunos autores como Sillén (1967) creen que no a variado mucho en los últimos 100 millones de años.

² El bombardeo pesado se refiere a la etapa de alta incidencia de colisiones de meteoritos y otros cuerpos espaciales sobre la superficie terrestre; se toma como tiempo inicial la edad de solidificación de la superficie lunar (aprox. 4.4×10^9 años atrás), y tiempo final la edad de los cráteres lunares mas recientes (aprox. 3.8×10^9 años atrás).

³ Se cree, en base a la observación de estrellas jóvenes, que el flujo de radiación UV proveniente del Sol primitivo era entre 10^3 y 10^5 veces mayor que el actual (Canuto *et al.* 1983).

La constancia de pH se atribuye al equilibrio provocado por los aluminosilicatos. Sin embargo, otros autores como Walker (1985) han sugerido que los océanos primitivos tenían un pH de alrededor de 6 provocado por las altas concentraciones de ácido carbónico⁽³³⁾.

1.3. Fuentes de energía en la Tierra primitiva.

Se han realizado experimentos en los cuales se simula la composición de la atmósfera de la Tierra primitiva. Donde al aplicar alguna fuente de energía, se obtiene la síntesis de una gran variedad de intermediarios que al combinarse entre sí dan origen a moléculas orgánicas más complejas⁽¹⁰⁾.

Las fuentes de energía propuestas para la síntesis abiótica son: la radiación solar, rayos cósmicos, decaimiento radiactivo, descargas eléctricas, y ondas de choque. Es importante señalar que ninguna de estas fuentes por sí sola hubiese sido capaz de generar la totalidad de los compuestos orgánicos. La cantidad de energía disponible para cada fuente se lista en la Tabla 1^(10; 34).

Tabla 1. Fuentes de energía presentes en la Tierra primitiva*.

Fuente	Energía (Cal cm ⁻² año ⁻¹)
Radiación solar	260 000
Luz UV	4 005.7
Descargas eléctricas	4
Radioactividad	2.8
Ondas de choque	1.1
Térmica (Volcánica)	0.13
Rayos cósmicos	0.0015

*Modificada de Miller y Orgel (1974).⁽¹⁰⁾

Los rayos cósmicos fueron la menor fuente de energía disponible y probablemente sólo produjeron reacciones en la parte alta de la atmósfera ⁽³⁴⁾. La energía térmica no fue efectiva para la síntesis de compuestos orgánicos en la atmósfera primitiva, debido a que para producir reacciones de síntesis la mezcla de gases atmosféricos debe calentarse por arriba de los 600°C y los productos enfriarse rápidamente ⁽¹⁰⁾. No obstante, la actividad volcánica submarina pudo haber generado condiciones más favorables para la síntesis de compuestos de importancia biológica ⁽³⁵⁾.

La energía producida por el impacto de cuerpos espaciales es conocida como ondas de choque o cavitación y es propuesta por científicos como Anbar (1976) y Ponnampuruma (1968). Ambos emplearon esta fuente de energía y reportaron la síntesis de aminoácidos y ácidos carboxílicos ⁽¹⁾.

La radiación ionizante, probablemente fue más abundante de lo que se piensa. Esta fuente de energía ha sido propuesta por autores como Ponnampuruma (1966), Draganić y Draganić (1978) y Negrón-Mendoza (1983). Su importancia en la evolución química se discutirá más adelante ⁽¹⁾.

Las descargas eléctricas constituyen la forma de energía más eficiente para llevar a cabo la síntesis abiótica en atmósferas reductoras, y es por ello la fuente más usada en los experimentos de evolución química ^(34; 36). La luz UV fue probablemente la mayor fuente de energía, aunque no está claro si fue la de mayor importancia. Los rendimientos en las síntesis orgánicas con esta fuente son bajos y los mayores efectos fueron en la parte alta de la atmósfera ^(10; 34).

1.4. Radiación Ionizante

La radioactividad, es la propiedad de algunos núcleos de experimentar desintegración espontánea acompañada de emisión de radiación y/o una partícula. Cuando ésta es lo suficientemente energética como para producir iones, se llama radiación ionizante ⁽¹⁾.

El resultado de la interacción de la radiación con la materia, es la excitación y ionización de las moléculas, produciendo intermediarios químicos de vida corta llamados radicales libres. Estas especies se recombinan para formar nuevas moléculas ⁽¹⁾. Se han realizado experimentos de química de radiaciones en evolución química desde diferentes enfoques:

- Síntesis de monómeros y polímeros de importancia biológica.
- Reacciones relevantes en la química cometaria e interestelar.
- Catálisis heterogénea, principalmente con minerales arcillosos ⁽¹⁾.

1.4.1. Distribución y abundancia

El planeta siempre ha estado expuesto a la radiación ionizante, tanto de origen interno como externo (Tabla 2). La radioactividad natural surgió a partir de los radionúclidos formados por procesos nucleares en las estrellas, por los productos de desintegración de sus hijos, o por la interacción de la radiación cósmica con la atmósfera terrestre ^(1, 37). En la corteza terrestre los isótopos principales eran ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th y ⁴⁰K, como se describe en la Tabla 3. ^(38; 1).

Tabla 2. Fuentes radioactivas en la Tierra primitiva.

Origen de la fuente:	
Terrestre	Extraterrestre
<p>Radionúclidos Se estima que sólo el decaimiento de ⁴⁰K liberó una energía de 2×10^{20} cal. por año.</p>	<p>Rayos cósmicos (no solares)</p>
	<p>Radiación corpuscular geomagnética</p>
	<p>Rayos solares</p>

Tabla 3. Fuentes radioactivas de origen terrestre*.

Fuente	Comentario
Seguras	
^{40}K	Tiempo de vida media ($t_{1/2}$) 1.25×10^9 años
^{232}Th	$t_{1/2} 1.39 \times 10^9$ años
^{235}U	$t_{1/2} 0.71 \times 10^9$ años
^{238}U	$t_{1/2} 4.5 \times 10^9$ años
^{244}Pu	$t_{1/2} 4.5 \times 10^9$ años
Probables	
Reactores nucleares naturales	Los mismos radioelementos y radiaciones que en los reactores artificiales
Posibles	
Elementos superpesados, con números atómicos de alrededor de 114	$t_{1/2}$ estimada en $10^8 - 10^9$ años

*Tomada de Draganić *et al.* (1991).

El ^{40}K fue el radionúclido de vida media larga más ampliamente distribuido en la Tierra primitiva, principalmente en el océano, sedimentos y arcillas. El decaimiento del ^{40}K produce 11% de fotones de 1.46 MeV y 89% de electrones con una energía de 0.56 MeV, resultando en una energía de poco menos de 0.7 MeV ⁽³³⁾.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Mosqueira *et al.* (1996) calcularon que la energía que pudo ser liberada por el ^{40}K en las arcillas fue de $1.75 \times 10^{-2} \text{ Gy}^4$ por año. El ^{235}U y el ^{232}Th representaron una menor proporción, aunque su contribución pudo haber sido importante, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Dosis anuales (Gy/año) calculadas para 3.8×10^9 años atrás en la Tierra.*

Material	^{40}K	^{235}U	^{232}Th
Rocas ígneas			
Ultrabásica	2.7×10^{-5}	4.73×10^{-7}	3.95×10^{-7}
Basáltica	5.7×10^{-3}	4.73×10^{-4}	3.95×10^{-4}
Granito			
Alto en Ca	1.73×10^{-2}	1.42×10^{-3}	8.4×10^{-4}
Bajo en Ca	2.89×10^{-2}	1.42×10^{-3}	1.68×10^{-3}
Sionitas	3.30×10^{-2}	1.42×10^{-3}	1.28×10^{-3}
Rocas sedimentarias			
Esquistos	1.83×10^{-2}	1.75×10^{-3}	1.118×10^{-3}
Arenisca	7.3×10^{-3}	2.13×10^{-4}	1.68×10^{-4}
Carbonatos	1.8×10^{-3}	1.04×10^{-3}	1.68×10^{-4}
Sedimentos marinos			
Carbonatos	2.0×10^{-3}	---	---
Arcillas	1.75×10^{-2}	6.1×10^{-4}	6.9×10^{-4}
Agua de mar	2.5×10^{-4}	1.42×10^{-6}	1.98×10^{-9}

*Tomada de Mosqueira *et al.* (1996).

Varios cientos de miles de reactores nucleares naturales como el de Oklo, Gabón, pudieron haber estado operando, hace unos 1800 a 4100 millones de años atrás (39, 40).

* 1 Gy = 100 rads = 1 J/Kg.



1.5. Radiólisis del agua.

La radiólisis⁵ del agua ha sido investigada ampliamente. Esta información se ha aplicado a los estudios del origen de la vida, por la importancia de los ambientes acuosos en la Tierra primitiva.

La reacción global de la radiólisis del agua es:



Figura 1. Radiólisis del agua ⁽⁴¹⁾.

Cuando se hacen simulaciones de la composición del océano primitivo, asumiendo una masa oceánica de 1.4×10^{24} g y con un depósito de energía de 1.84×10^{15} eV Kg^{-1} año^{-1} se obtiene un sistema de 59 reacciones. En el cual es importante la producción de oxígeno. En otros modelos el sistema de reacciones puede aumentar hasta 87. Ver (referencias 40 y 39) para más detalles.

1.6. Purinas y Pirimidinas

Las bases de los ácidos nucleicos, también llamadas bases nitrogenadas púricas y pirimídicas (Figura 2), se encuentran ampliamente difundidas en la naturaleza como parte del ADN, ARN o en moléculas energéticas como el ATP o GTP. Es por ello que la mayoría del conocimiento sobre estas bases está relacionado a la química del ADN ⁽⁴²⁾.

⁵ A la descomposición de un compuesto químico y la subsiguiente formación de productos se le llama radiólisis; ésta es dependiente de factores físicos y químicos.

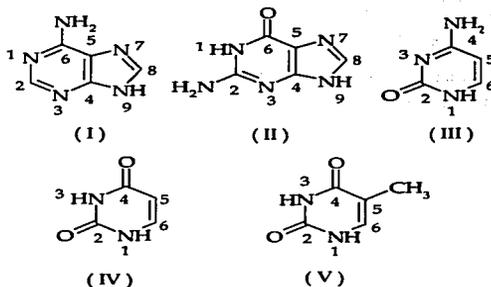


Figura 2. Bases púricas: (I) adenina, (II) guanina y pirimidicas: (III) citosina, (IV) uracilo, (V) timina

1.7. Propiedades Fisicoquímicas de las Bases Nitrogenadas

En las bases nitrogenadas, los anillos aromáticos son prácticamente planos, tienen una pequeña desviación del plano de entre 0.01Å a 0.1Å. Las pirimidinas forman nucleótidos por un enlace en el N1 y las purinas en el N9.

Los sitios de protonación generalmente son en los átomos de N heterocíclicos y rara vez en los grupos exocíclicos. En la adenina, el primer sitio de protonación ($pK_1 = 9.67$) es el N1 del anillo de pirimidina y el segundo ($pK_2 = 4.07$) es el N7 del anillo de imidazol, el N3 se puede protonar sólo si el N7 está sustituido. El más notable efecto de la protonación es el reajuste de los ángulos en los anillos.

El primero en realizar estudios cuánticos aplicando el método de orbital molecular, fue Pullman y sus colaboradores en 1956, sus resultados revelaron que la guanina es el mejor electro donador de todas las bases. Por otro lado, la citosina y la adenina son mejores electro aceptores que la timina y guanina.

El enlace más susceptible a los ataques de los radicales libres en las pirimidinas es el doble enlace C5-C6 atacando al C5, donde el uracilo y la timina son más reactivos que la citosina, en las purinas es el doble enlace N7-C8 donde el C8 es el atacado. Estas características de reactividad fueron estudiadas en moléculas neutras, y pueden variar dependiendo de la presencia de sales o cambios en el pH, por ejemplo se ha observado que en aniones de uracilo y citosina el sitio de ataque es el C6.

En virtud de sus sistemas conjugados, las bases nitrogenadas absorben la luz entre los 200 y 300 nm. La adenina presenta su máximo de absorción a los 260 nm ⁽⁴²⁾.

1.8. Síntesis abiótica de Bases Nitrogenadas en la Tierra Primitiva

La síntesis abiótica de bases púricas y pirimidicas en la Tierra primitiva ha sido demostrada por varios autores, ejemplos de estas síntesis, es la obtención de adenina a partir de cianuro de hidrógeno y la síntesis de uracilo a partir de una mezcla de metano y nitrógeno. Ver Figura 3. ^(8, 13).

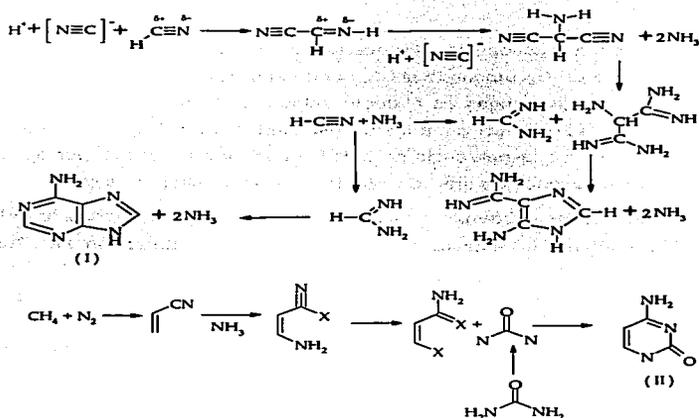


Figura 3. Síntesis abiótica de bases Púricas y Pirimídicas, (I) adenina ⁽¹³⁾, (II) uracilo ⁽⁸⁾

1.9. Efecto de la radiación y sobre las bases nitrogenadas

La radiólisis de las bases púricas y pirimídicas ha sido estudiada mas a fondo en los últimos años, debido a su importancia en el material genético. Sin embargo, mientras que el comportamiento radiolítico de las bases pirimídicas está bien estudiado, no ocurre lo mismo con las bases púricas.

La radiólisis de estos compuestos orgánicos depende de varios factores. Entre ellos la concentración, el estado físico, el pH de la solución, presencia de oxígeno, pureza, presencia de compuestos que compitan por los radicales libres, dosis adsorbida, tasa de irradiación y tipo de radiación ⁽³³⁾.

La sensibilidad a la radiación y en soluciones aireadas a pH 7 decrece de la siguiente forma en las bases constituyentes de los ácidos nucleicos: timina > citosina > adenina > guanina. Para las bases libre y sus derivados el orden es el siguiente: bases libres > nucleósidos > nucleótidos > difosfato de nucleótidos ⁽⁴²⁾.

1.10. Las Arcillas

La simulación de ambientes primitivos requiere la consideración de sistemas multifases para una mayor similitud con las condiciones imperantes en la Tierra primitiva. Distintos autores han propuestos varios tipos de superficies sólidas, las más importantes son los silicatos, carbonatos, sulfatos y arcillas.

La presencia de las arcillas en la Tierra es muy antigua y hay evidencias geológicas que indican su presencia desde hace unos 3.8×10^9 años. Varios tipos de arcillas se formaron probablemente durante el Arqueano ⁽⁴³⁾.

1.11. Estructura de la montmorillonita.

Las arcillas tienen un área superficial alta y una distribución de carga superficial específica. Están asociadas con iones metálicos intercambiables y poseen una capacidad de adsorción variable para cada tipo de material orgánico ⁽⁴³⁾.

Las arcillas están formadas por láminas apiladas unas sobre otras, estas láminas son arreglos de tetraedros de silicio-oxígeno y arreglos de octaedros de aluminio ó magnesio-oxígeno-hidroxilo ^(44; 43).

En las capas tetraédricas de Si-O (Figura 4), el átomo de silicio esta coordinado a 4 átomos de oxígeno, localizados en los 4 vértices de un tetraedro regular, con el átomo de silicio en el centro ⁽⁴⁴⁾.

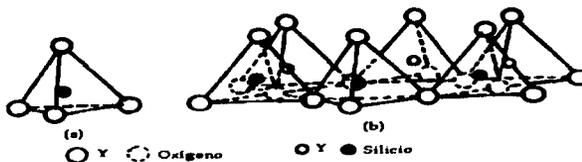


Figura 4. a) Arreglo tetraédrico y b) Hoja tetraédrica o de silice

Las láminas de Si-O son llamadas hojas tetraédricas u hojas de silice, en una hoja tetraédrica, 3 átomos de oxígeno están compartidos con tres tetraedros vecinos y un cuarto átomo de oxígeno esta apuntando hacia abajo; estas hojas tienen una simetría hexagonal ⁽⁴⁴⁾.

En las láminas octaédricas (Figura 5) de Al ó Mg-O-OH, el átomo metálico está coordinado con seis átomos de oxígeno o de hidroxilo, localizados en los vértices de un octaedro regular. Los átomos de oxígeno o grupos hidroxilo se encuentran en dos planos paralelos, con los átomos metálicos entre ambos planos, formando un empaquetamiento hexagonal compacto, llamado hoja octaédrica de alúmina o magnesia.

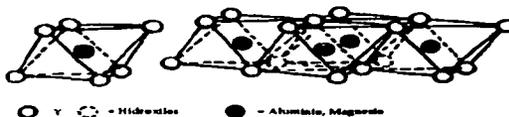


Figura 5. a) Arreglo octaédrico y b) Hoja octaédrica o de alúmina.

En la montmorillonita, las capas de arcilla están formadas por una hoja de alúmina que comparte átomos de oxígeno con dos hojas de silice ⁽⁴⁴⁾; estas capas apiladas paralelamente una sobre otra, están separadas por un canal interlaminar, en el

que se pueden encontrar diferentes tipos de cationes, ver Figura 6. Las principales fuerzas que unen a estas capas entre sí son fuerzas electrostáticas aumentadas por interacciones de tipo van der Waals ⁽⁴⁴⁾.

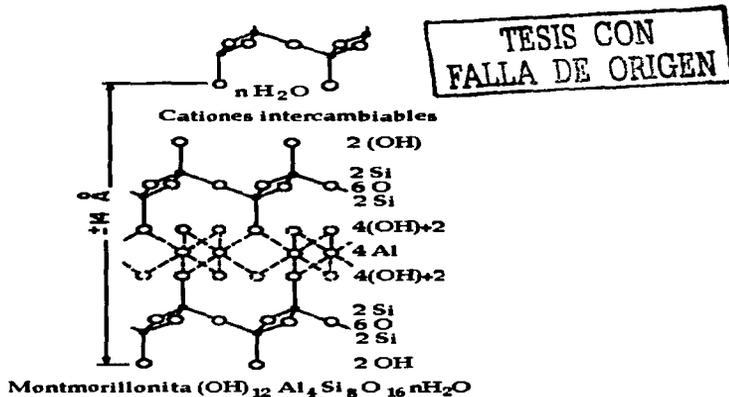


Figura 6. Estructura de la Montmorillonita de Na

En las hojas tetraédricas los átomos tetravalentes de Si pueden ser substituidos algunas veces por Al trivalente. En las hojas octaédricas, el Al trivalente también puede ser reemplazado por Mg divalente, o por Fe, Cr, Zn, Li, entre otros átomos ⁽⁴⁴⁾.

En la montmorillonita de Na a $\text{pH} \leq 8$, existen cargas negativas sobre las paredes del canal interlaminar y cargas positivas en las orillas de los cristales de arcilla. Estas cargas, son originadas por: 1) substituciones isomórficas (la causa principal), 2) imperfecciones en la estructura cristalina de la arcilla, 3) enlaces rotos en las orillas de las partículas, ó 4) disociación de grupos hidroxilos ⁽⁴³⁾. Las cargas son estabilizadas por cationes metálicos, en ambientes naturales, pueden ser Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} o Al^{3+} y

Fe^{2+} ó Fe^{3+} y son una medida del grado de sustitución isomórfica ⁽⁴⁴⁾. El catión soluble más abundante es el Na^+ (Tabla 5), debido a esto la montmorillonita de Na es la más común de estas arcillas ⁽³³⁾.

En presencia de agua, los contraiones adsorbidos dentro del canal interlaminar pueden ser cambiados fácilmente por otros iones en solución, por eso se llaman cationes intercambiables. El agua también puede entrar al canal interlaminar, produciendo un hinchamiento de la arcilla ^(44, 43). A la cantidad de cationes intercambiables expresada en miliequivalentes por 100 g de arcilla seca, se le llama capacidad de intercambio catiónico o base ⁽⁴⁴⁾.

Tabla 5. Concentraciones de los principales cationes solubles en el agua de mar contemporánea*

Catión	Concentración (ppm)
Na^+	10600
Mg^{2+}	1300
Ca^{2+}	400
K^+	380
Li^+	0.2
Fe^{3+}	0.01
Zn^{2+}	0.01
Cu^{2+}	0.003
Mn^{2+}	0.0002
Co^{2+}	0.0005
Ni^{2+}	0.0005

*Modificada de (33).

La montmorillonita también admite, en el canal interlaminar, compuestos orgánicos iónicos o polares, para formar complejos organo-montmorillonita. El espaciamiento entre las capas depende del tamaño y empaquetamiento del compuesto orgánico (Figura 7) ⁽⁴⁴⁾.

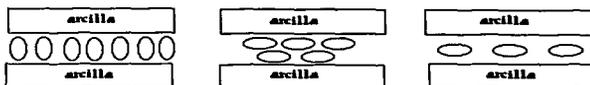


Figura 7. Diferentes empaquetamientos de moléculas orgánicas dentro del canal interlamar

Los mecanismos de adsorción de moléculas orgánicas en las arcillas son una combinación de fenómenos como: puentes de hidrógeno, interacciones ion-dipolo y fuerzas de van der Waals. También pueden formar complejos con los contraiones de las arcillas o sufrir intercambios iónicos.

1.12. Las arcillas en la evolución química

Bernal (1951), propone por primera vez que los compuestos orgánicos prebióticos pudieron ser adsorbidos en las arcillas, siendo concentrados y orientados para favorecer ciertas reacciones ^(43, 45), o bien, dar protección a los compuestos formados ^(46, 33). Las arcillas han sido empleadas como catalizadores en muchas síntesis abióticas, la Tabla 6 presenta una revisión de experimentos prebióticos empleando arcillas.

Tabla 6. Formación de materiales poliméricos en presencia de arcillas minerales.*

Reactante	Productos	Arcilla	Referencia
HCHO + NH ₃ +HCN	Poliglicina	Kaolinita	Akabori, 1955 ⁽⁴⁷⁾
Amino aciladenilatos	Polipéptidos	Montmorillonita	Akabori, 1955 ⁽⁴⁷⁾
Glicina	Oligopéptidos	Kaolinita, bentonita.	Lahav <i>et al.</i> 1978 ⁽⁴⁸⁾
Ácido aspártico	Polímeros	Kaolinita	Lahav <i>et al.</i> 1978 ⁽⁴⁸⁾
TMP + imidazol	Oligodesoxirri- bonucleotidos	Montmorillonita	Ibáñez <i>et al.</i> 1971 ⁽⁴⁹⁾
TMP	Oligonucleotidos	Kaolinita	Odum <i>et al.</i> 1979 ⁽⁵⁰⁾

*Modificada de Negrón-Mendoza *et al.* 1996.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Purificación del agua

El agua empleada en los experimentos de química de radiaciones debe estar libre de todo tipo de material inorgánico y orgánico a fin de no intervenir con la radiólisis del compuesto en estudio, ni intervenir en el análisis y detección de productos ⁽⁴¹⁾. En este caso se empleó agua tridestilada obtenida como se describe en Colín-García (1999)⁽⁵¹⁾.

2.2. Reactivos químicos empleados

La adenina empleada en estos experimentos fue de la marca Sigma. Para la fase móvil se empleó metanol, difosfato de potasio y ácido fosfórico; los primeros dos de la marca Merck y el tercero de Baker, al igual que el ácido clorhídrico y el hidróxido de sodio empleados para controlar el pH. Todos los reactivos empleados fueron de la más alta pureza encontrada comercialmente.

La montmorillonita de Na (Clave SWy-1) proviene del depósito de arcilla minerales del Departamento de Geología de la Universidad de Missouri, Columbia. El análisis por difracción de rayos X muestra una 2θ de 11.65 en estado puro y de 12.6 en forma del complejo montmorillonita-adenina (Figura 8).

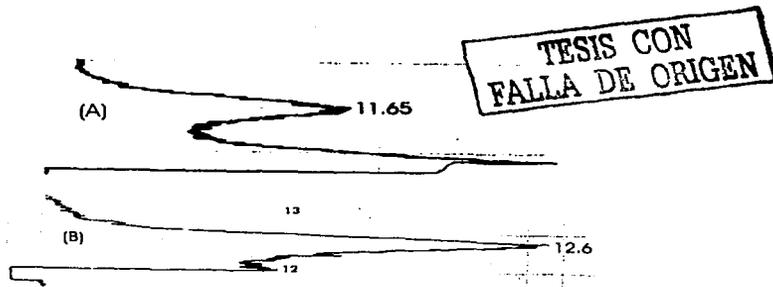


Figura 8. Difractograma de Rayos de X de (A) Montmorillonita de Na y (B) Montmorillonita conteniendo adenina

2.3. Limpieza del material de vidrio

El material de vidrio se lavó antes de usarse sumergiéndolo por 30 minutos dentro de una solución sulfonítrica. Posteriormente fue enjuagado, primero con agua corriente y después con agua destilada. Finalmente, fue sometido a tratamiento térmico a 300°C por 30 minutos.

2.4. Dosimetría

Para determinar las dosis recibidas por las muestras se realizó una dosimetría siguiendo el método de "Fricke modificado", como se describe en Colín García (1999).

2.5. Preparación de las muestras de adenina Libre en solución acuosa

Se estudio la radiólisis de adenina libre en solución acuosa a las concentraciones de 1×10^{-3} y 1×10^{-2} M. La radiólisis de adenina 1×10^{-3} se realizó a pH 2 y 7. La radiólisis de adenina 1×10^{-2} M se realizó a pH 2. En todos los casos, las muestras se prepararon

colocando 3 mL de solución de adenina en tubos de cultivo, el pH se fijó con HCl. Para lograr una atmósfera inerte, se burbujeó argón dentro de las muestras.

2.6. Preparación de las muestras de adenina-arcilla en suspensión

Se estudió la radiólisis de adenina 1×10^{-3} M y 1×10^{-2} M, adsorbida en montmorillonita de Na a pH 2. Para estas muestras se colocó 3 mL de solución de adenina en tubos de cultivo, se adicionó a los tubos 100 mg de montmorillonita de Na, mezclando con un vórtex hasta obtener una suspensión homogénea, el pH se ajustó a 2 con HCl. La suspensión se mantuvo en agitación 1 hora para permitir el equilibrio. Al término de este tiempo, se desalojó el oxígeno burbujeando argón dentro de las muestras.

2.7. Extracción de adenina

En el caso de las muestras que contenían montmorillonita, la adenina se extrajo por cambios en el pH del seno de la suspensión. El pH de 2, en el que originalmente se encontraba adsorbida la adenina, se modificó a 14 con una solución concentrada de NaOH, manteniendo en agitación por 1 hora. Posteriormente, la mezcla se separó por centrifugación, el sobrenadante se analizó por cromatografía de líquidos de alta presión y la arcilla se lavó con agua destilada y desionizada. El proceso de extracción se repitió para obtener una extracción completa.

2.8. Irradiación de las muestras

Las muestras se irradiaron en un irradiador gamma (Gammabeam 651), cargado con fuentes de ^{60}Co , en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. La estructura del irradiador y la disposición de las fuentes se describen en las Figura 9 y Figura 10. Las dosis empleadas estuvieron entre 10 y 179 KGy, a una intensidad de dosis de 8.9 KGy/h.

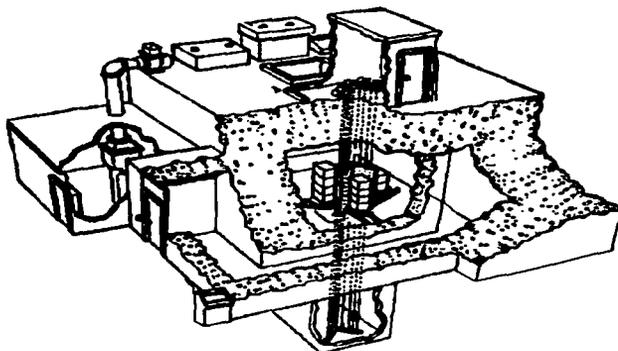


Figura 9. Vista esquemática del Gammabeam 651, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

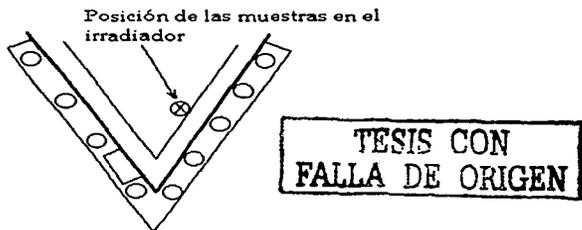


Figura 10. Posición de las muestras dentro del irradiador.

2.9. Análisis de las muestras

Para el análisis de las muestras se emplearon técnicas espectroscópicas y cromatográficas. Los sólidos fueron separados por centrifugación y analizados por espectroscopía de FT-IR. Los líquidos se analizaron por cromatografía de líquidos a alta presión (HPLC) acoplada a un detector de UV-vis y por espectroscopía de UV a 260 nm.

2.10. Cromatografía

Se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta presión marca Varian, modelo 8055, con una columna Micro Pak de 30 cm x 4mm, con MCH-10 como fase estacionaria. La fase móvil fue una mezcla de A) metanol 80:10 (v/v) y B) buffer de fosfatos a pH 2. Ambas soluciones se mezclaron conforme el programa descrito en la Tabla 7. El flujo se mantuvo constante en 0.8 mL seg^{-1} . Se empleó un detector de UV, marca Varian, modelo UV-50. La adenina y sus productos se detectaron a 250 nm

Tabla 7. Programa del cromatógrafo de líquidos para separar adenina y sus productos de radiólisis.

Tiempo (min)	Acción
0 – 2	94% B, 6% A
2.1 – 4	86% B, 14% A
4.1 – 8	70% B, 30 % A
8.1 – 12	60% B, 40% A
13	94% B, 6% A

2.11. Espectrofotómetro de UV-vis

Se empleó un espectrómetro de UV-vis marca Perkin Elmer modelo 553, para el análisis de la fase acuosa.

2.12. Espectrómetro de IR

Para el análisis de las muestras sólidas se utilizó un espectrómetro de FT-IR, marca Perkin Elmer, modelo Paragon 500. La técnica empleada fue de ATR.

2.13. Arreglo experimental

Este trabajo se dividió en tres partes: I) estudios de desorción de adenina en arcilla, II) radiólisis de adenina libre en solución acuosa y III) radiólisis de adenina-montmorillonita en suspensión.

2.13.1. Estudios de desorción de adenina en arcilla

A 3 mL de solución de adenina 1×10^{-3} M se le agregó 100 mg de montmorillonita de Na y ambos se mezclaron a pH 2 por 1 hora, posteriormente el sólido se separó por centrifugación.

Al sólido se le volvió a verter 3mL de agua destilada, modificando el pH con NaOH concentrada (se ensayaron diferentes valores de pH de neutro a básico). La mezcla se mantuvo en agitación por 1 hora. Al término de la cual, se separó el sólido por centrifugación y se cuantificó la adenina en el sobrenadante por espectrometría de UV (ver esquema en Figura 11).

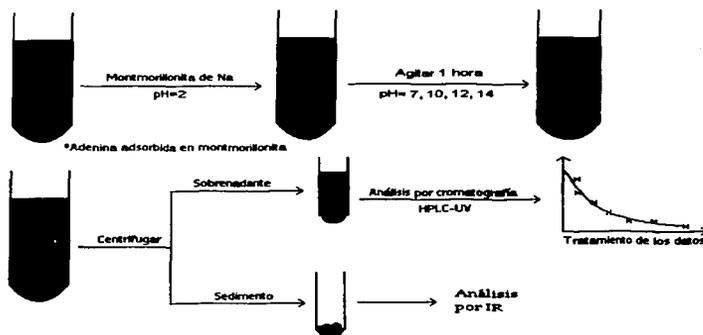


Figura 11. Diseño experimental para determinar la desorción de adenina

2.13.2. Radiólisis de adenina libre en solución acuosa

Las muestras se prepararon y se irradiaron como se describe anteriormente. Posteriormente fueron analizadas por cromatografía de líquidos y los datos obtenidos fueron tratados para obtener la cantidad de adenina destruida por acción de la radiólisis. Ver esquema en la Figura 12.



Figura 12. Diseño experimental para determinar la radiólisis de adenina libre en solución acuosa

2.13.3. Radiólisis de adenina-montmorillonita en suspensión

Para esta serie de experimentos, las muestras se prepararon y se irradiaron como ya fue explicado. Posteriormente fueron centrifugadas para separar los sólidos y efectuar las extracciones, los sólidos fueron analizados por espectroscopia de IR y los sobrenadantes por cromatografía acoplada a un detector de UV. Los datos obtenidos fueron tratados para obtener la descomposición de adenina por acción de su radiólisis y comparados con los resultados de la radiólisis de adenina libre en solución para determinar algún posible efecto de la arcilla. Ver esquema en la Figura 13.

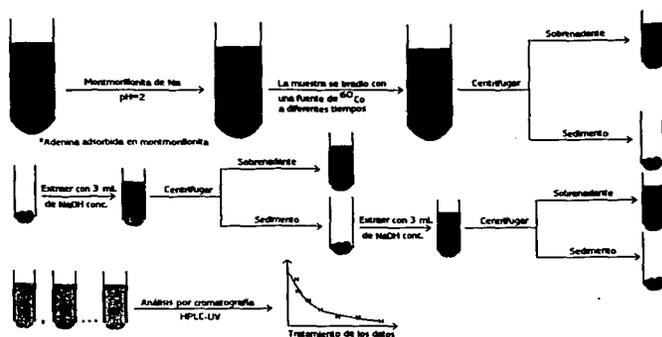


Figura 13. Diseño experimental de la radiólisis de adenina adsorbida en montmorillonita de Na.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La simulación de sistemas primitivos terrestres, implica la utilización de sistemas multifase en los que exista una interfase sólida, líquida y gaseosa. El estudio de este tipo de sistemas aportará a la química evolutiva una gran cantidad de posibilidades de síntesis abióticas. Es importante señalar que las rutas de síntesis, supervivencia, aumento del ordenamiento y complejidad de las moléculas que se supone existieron en la Tierra primitiva son modelos, que de manera independiente no podrían ser la única fuente de compuestos de importancia biológica.

De la misma forma, la demostración en el laboratorio de una fuente de compuestos orgánicos, no es garantía de que dicha ruta de síntesis operase en la Tierra primitiva y, sin embargo, pudieron ocurrir procesos de síntesis que aún no han sido demostrados en el laboratorio. Sólo la suma de todas las rutas de síntesis y supervivencia de compuestos, pudo producir un sistema de reacciones que logró la acumulación, ordenamiento y posterior aumento de complejidad, que con el tiempo permitió la aparición de la vida en la Tierra. En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en este trabajo, además se discutirá las implicaciones en los estudios sobre el origen de la vida.

3.1. Valor G

El valor G (rendimiento radiolítico) se refiere a la cantidad de moléculas transformadas por cada 100 eV absorbidos; es una medida que permite comparar la estabilidad o la sensibilidad de un compuesto a la radiación ionizante independientemente de las condiciones empleadas, como la tasa de dosis, la concentración o el estado físico.

Los valores de G calculados para la adenina adsorbida en la arcilla son menores, en comparación con los obtenidos en la radiólisis de adenina libre en solución

(Tabla 8). Tal diferencia es provocada por la interacción de la arcilla con la base adsorbida en su interior, debido a esto, se puede suponer que la arcilla desempeña un papel como agente protector de la adenina.

Tabla 8. Valores G para la radiólisis de adenina.

Radiólisis del sistema	G
Sol. adenina 1×10^{-2} M, pH 2	G(0) 0.4
Sol. adenina 1×10^{-3} M, pH 7	G(0) 0.7
Sol. adenina 1×10^{-3} M, pH 2	G(0) 0.5
adenina(1×10^{-2} M)-montmorillonita	G a 120
pH 2	KGy 0.016
adenina(1×10^{-2} M)-montmorillonita	G a 120
pH 2	KGy 0.010

Este tipo de comportamiento de la arcilla, contrasta con su empleo en catálisis heterogénea, donde siempre se han utilizado como catalizadores. De hecho, Bernal en 1951 propone que las arcillas pudieron desempeñar un papel importante en la evolución química como posibles agentes protectores de moléculas de importancia biológica. Sin embargo, antes de este trabajo, no existían publicaciones en la literatura confirmando dicho efecto protector en reacciones de evolución química.

En la literatura existen pocos datos acerca de la degradación de adenina, publicados en términos de valores de G, sobre todo en sistemas libres de oxígeno. Los datos existentes están relacionados con el estudio de los efectos de la radiación sobre moléculas importantes para los seres vivos, sobre todo del hombre. Un ejemplo de estos datos se encuentra en Allen, 1961⁽⁵⁶⁾, que publica valores de G(-A) de bases nitrogenadas en el ADN humano (Tabla 9), hay que destacar que la adenina tiene una resistencia media, comparada con las demás bases presentes en el ADN.

Tabla 9. Valores G de destrucción de moléculas en el ADN.*

Base nitrogenada	G
Timina	0.33
Adenina	0.25
Citosina	0.23
Guanina	0.18

*Tomada de Allen, 1961.

Si tomamos como referencia el valor de G para la adenina publicada por Allen (1961)⁽⁵⁶⁾, veremos que la adenina en estado libre es más sensible a la radiación ionizante, que cuando se encuentra formando parte de la estructura del ADN. Por el contrario, cuando la adenina se encuentra adsorbida dentro de la estructura de la arcilla es mucho menos susceptible a ser degradada por la radiación.

En el escenario de la Tierra primitiva, la adenina que se encontraba libre en solución pudo haber formado radicales o especies reactivas con mayor facilidad. Sin embargo, debido a las bajas concentraciones en la que se encontraban las especies de importancia biológica, sería difícil que pudiesen reaccionar con otras especies importantes, lo cual llevaría a la degradación de los compuestos. Por otro lado si dichas moléculas se encontrasen en cantidades suficientes las reacciones serían poco selectivas.

Una manera de explicar la supervivencia de moléculas sensibles a la radiación, como la adenina, es mediante el efecto protector de la arcilla, mismo que es claramente observado en los sistemas estudiados. Así mismo, el problema de las bajas concentraciones de los reactantes y de la selectividad de las reacciones también se puede resolver al incluir sistemas con arcillas en los experimentos de evolución química.

3.2. Adsorción de adenina

Estudios previos realizados por Serrato Díaz⁽⁵²⁾ en 1996 muestran que la adsorción de la adenina se efectúa a pHs ácidos (Figura 14). El óptimo de adsorción es a pH 2, en este valor se adsorbe alrededor del 60% de la adenina dentro del canal interlaminar y el 40% a las orillas de la estructura cristalina

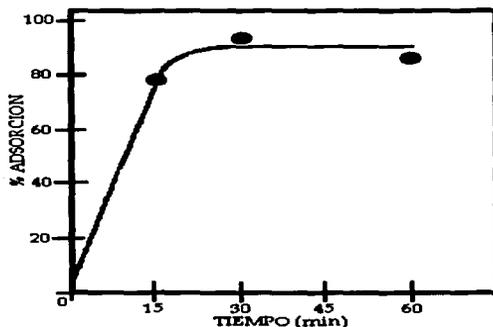


Figura 14. Adsorción de adenina a diferentes tiempos (pH=2) (Modificado de Perezgasga 1996).

3.3. Estudios de desorción de adenina en la Montmorillonita de Na

La desorción de adenina se logró por cambios en el pH, se ensayaron diferentes valores de pH (6.2, 10, 12 y 14), obteniéndose diferentes rendimientos de acuerdo al

pH, se encontró que cuando se incrementa el pH mayor es el rendimiento de desorción (Figura 15).

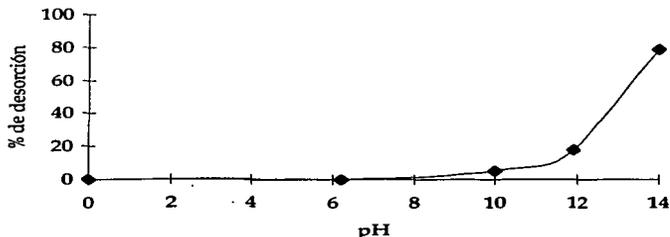


Figura 15. Desorción de adenina a diferentes valores de pH

El máximo de desorción se efectuó a pH 14, alrededor del 80% de adenina se recuperó en la primera extracción. En una segunda extracción, al mismo pH, se logró recuperar el 10% adicional. En extracciones posteriores se recuperaron cantidades del 2% o menos del total de adenina adsorbida.

Para los sistemas de adenina-montmorillonita se realizaron cuatro extracciones si la solución tenía una concentración de 1×10^{-2} M y tres extracciones para los sistemas de concentración 1×10^{-3} M. En ambos casos, las extracciones se realizaron fijando el pH en 14 con NaOH, los tiempos de agitación fueron de una hora para cada extracción y los rendimientos totales fueron de 97% de adenina recuperada en promedio.

Existen varios factores que determinan la adsorción-desorción de las moléculas, entre los más importantes están: la naturaleza de las moléculas y el pH. Por ejemplo, los aminoácidos y los péptidos al interactuar con la arcilla forman un complejo organo-arcilla de una capa dentro del canal interlaminar; la basicidad del grupo amino es un factor importante en la adsorción ⁽⁴³⁾. Una revisión de los datos de adsorción de

compuestos de relevancia biológica muestra que la mayoría se adsorben a pH ácido y en algunos casos la adsorción es prácticamente nula a pH 8 ⁽⁵³⁾.

Para las bases nitrogenadas, en general las purinas se adsorben más que las pirimidinas ⁽⁵⁴⁾. El principal mecanismo de adsorción es el intercambio iónico, aunque existen otros mecanismos, como fuerzas de van der Waals. La adenina ocupa los espacios disponibles entre las capas de la base (adenina) que actúan directamente con la estructura de la arcilla (Figura 16), lo que le permite a la arcilla tener una mayor adsorción de la que se esperaría por el número de equivalentes teóricos ⁽⁵²⁾.

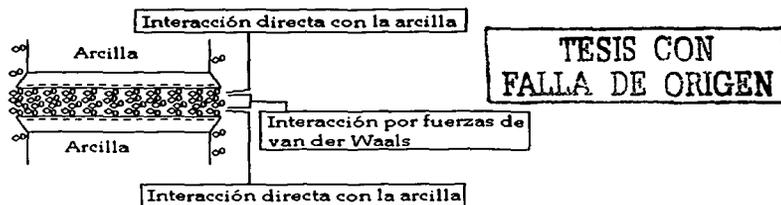


Figura 16. Adenina adsorbida en montmorillonita. El principal mecanismo de adsorción es por intercambio iónico (interacción directa), aunque también se pueden adsorber moléculas por interacciones tipo van der Waals.

Tanto la desorción de adenina, que ocurre a pHs básicos (Figura 17), como el pH óptimo de adsorción (pH 2), no corresponden al pH propuesto para los océanos primitivos, pero nos permite observar el comportamiento de la adenina. No obstante, es posible que en microambientes, el ácido fórmico proveniente de la radiólisis del dióxido

de carbono disuelto en el agua, pudiera bajar el pH lo suficiente como para permitir la adsorción de moléculas.

Por el otro lado, el amoníaco, las aminas y las sales de amonio pudieran haber desplazado a las moléculas adsorbidas, debido a la gran afinidad del grupo amonio por la arcilla. Cambios en el volumen, provocados por periodos de evaporación, seguidos por periodos de rehidratación en estos microambientes, permitiría las fluctuaciones de pH y las altas concentraciones requeridas para las reacciones prebióticas.

Estos cambios de pH y concentraciones elevadas de reactantes serían imposibles en el océano. Sin embargo, la adsorción selectiva de las arcillas en el fondo y las orillas del océano, provee un medio para la concentración de moléculas disueltas presentes en trazas en los océanos primitivos ⁽⁴³⁾. La desorción de adenina pudiera ser provocada por intercambio iónico con otro catión muy abundante.

3.4. Efectos del pH en la radiólisis de Adenina libre

En lo que respecta a la radiólisis de adenina libre en solución acuosa, se estudiaron dos sistemas de adenina 1×10^{-3} M uno a pH 2 y el otro a pH 7. Los valores de $G_{(0)}$ son 0.7 y 0.6 para los sistemas con pH 7 y 2 respectivamente (Figura 17).

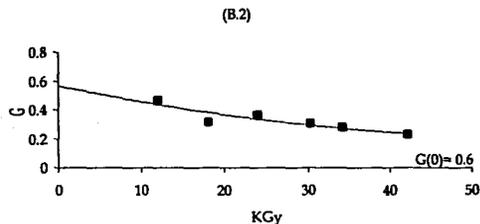
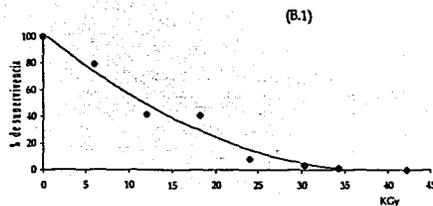
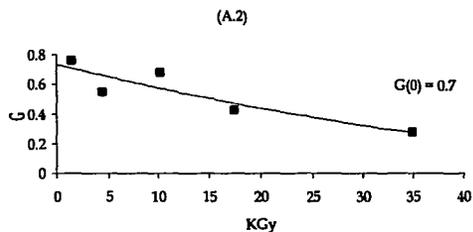
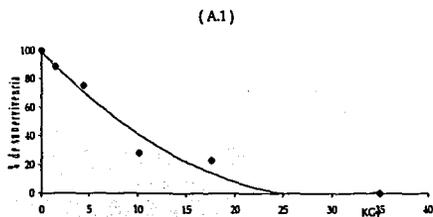


Figura 17. Efecto del pH en la radiólisis de adenina libre en solución 1×10^{-3} M. (A) a pH 7. (B) a pH 2, las gráficas de la izquierda muestran los porcentajes de supervivencia de moléculas de adenina en solución acuosa libre de oxígeno y del lado derecho se observan sus correspondientes valores de G.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.5. Efectos de la concentración en la radiólisis de adenina libre

Para encontrar una posible dependencia con la concentración se estudiaron dos sistemas a pH 2 uno de adenina 1×10^{-2} M y el otro de adenina 1×10^{-3} M. Los valores de $G_{(0)}$ obtenidos son 0.4 y 0.6 respectivamente (Figura 18).

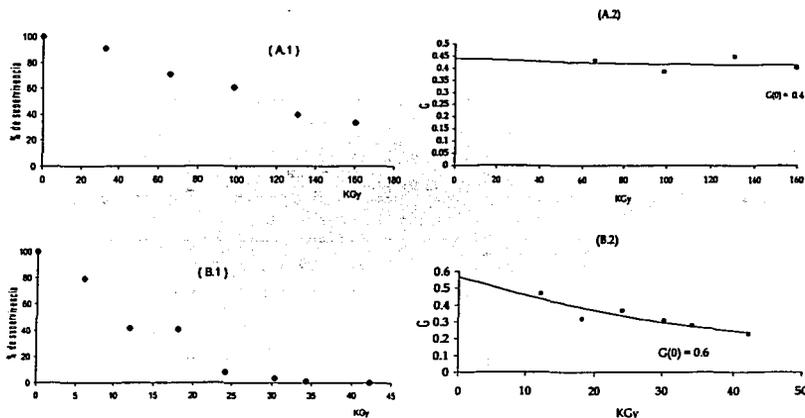


Figura 18. Efecto de la concentración en la radiólisis de adenina A) 1×10^{-2} M y B) 1×10^{-3} M. Las gráficas de la izquierda muestran los porcentajes de supervivencia de moléculas de adenina en la radiólisis libre de oxígeno a pH 2 y del lado derecho se muestran sus respectivos valores de G.

3.6. Productos de la radiólisis

Los productos de la radiólisis de los sistemas anteriores, son dependientes del pH. Se distinguen 5 productos para la radiólisis de adenina a pH 7, mientras que a pH 2 se distinguen 2 productos únicamente, ver Figura 19.



Figura 19. Cromatograma de adenina $1 \times 10^{-3} \text{M}$, (A) a pH 7 y (B) a pH 2, irradiada a 1.75 KGy (no se han identificado estos productos).

No se encontró una diferencia entre los productos de la radiólisis a diferentes concentraciones de adenina y un mismo pH. Cabe mencionar que no se identificaron los productos de las radiólisis. Por el contrario, en la radiólisis de adenina-arcilla no se observa la formación de ningún producto.

En los sistemas ensayados se observa una dependencia de los productos de la radiólisis de adenina con el pH; y por el contrario, no se observa una dependencia con la concentración. Estos resultados concuerdan parcialmente con ⁴² quienes mencionan que la radiólisis de adenina, pero de soluciones aireadas, es afectada por el pH y la concentración.

Es probable que los dos productos obtenidos en la radiólisis de adenina a pH 2 también sean producidos en la radiólisis de adenina a pH 7, en la que se obtienen cinco

productos. En soluciones aireadas a dosis bajas, entre 2 y 50 Gy, se ha observado la adición del radical $\cdot\text{OH}$, principalmente al C_5 en las pirimidinas, en el caso de timina, citosina y uracilo se forman principalmente los dimeros ⁽³³⁾. Hüttermann (1977) menciona que el producto principal de la radiólisis de adenina, tanto de soluciones aireadas como en soluciones libres de oxígeno, a temperatura ambiente y pH 7, es la 8-hidroxiadenina, cuya posterior radiólisis produce 5 compuestos (Figura 20). Aunque se han propuestos varios mecanismos de reacción no se ha encontrado suficiente evidencia experimental que confirme satisfactoriamente ninguna de las vías propuestas ⁽⁴²⁾. Por otro lado, los cálculos teóricos sugieren que la adenina sería atacada principalmente en el doble enlace entre el N-7 y C-8, también son muy probables los ataques al C-8 por radicales $\cdot\text{OH}$ e incluso la apertura del anillo de imidazol entre el N-7 y C-8. Esto a dosis entre 2 y 50 Gy ⁽³³⁾.

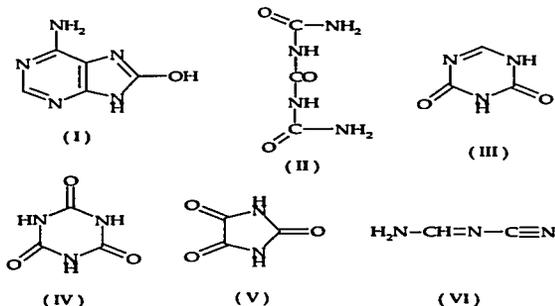


Figura 20. Productos de la radiólisis de adenina a pH 7.

Hay que hacer notar que aparentemente a pH ácido la radiólisis de adenina es más selectiva, es decir, que se obtienen menos productos que a pH neutro, debido,

probablemente, al efecto de los radicales producidos por la radiólisis del agua protonada que interaccionan con los radicales propios de la radiólisis del agua; éstos reaccionan entre sí originando especies diferentes de aquellas obtenidas en agua a pH 7 (42).

El hecho de que no podamos ver una dependencia tan clara de la radiólisis de la adenina con la concentración se puede explicar la siguiente manera: En soluciones acuosas diluidas, la energía es depositada principalmente en las moléculas de agua, generando radicales libres que atacan al soluto, produciendo especies químicas que dan origen a los productos (acción indirecta). En soluciones acuosas concentradas, mayores de 0.5 M, o compuestos puros cristalizados, la energía es depositada directamente sobre el compuesto orgánico (efecto directo) (33, 39) Sin embargo en nuestro caso las concentraciones empleadas son diluidas por lo que el efecto directo no se presenta. Probablemente el que el valor de $G(0)$ sea menor en los sistemas de concentraciones 1×10^{-2} M en comparación con los sistemas 1×10^{-3} M de adenina, lo cual indica una mayor resistencia a la radiólisis, se deba a efectos de regeneración de las moléculas de adenina, que es un comportamiento típico en este grupo de compuestos.

3.7. Radiólisis de adenina-montmorillonita en suspensión

En lo que respecta a la radiólisis de adenina-motmorillonita en suspensión, se estudiaron dos sistemas: 1) adenina 1×10^{-2} M y 2) adenina 1×10^{-3} M, ambos a pH 2 y 100 mg de arcilla. Como la cantidad de moléculas transformadas fue tan poca en ambos casos se utilizará la $G(-\text{adenina})$ a 120 KGy para su comparación. Obteniéndose valores de 0.010 y 0.016 para el sistema con adenina 1×10^{-2} M y 1×10^{-3} M, respectivamente (Figura 21).

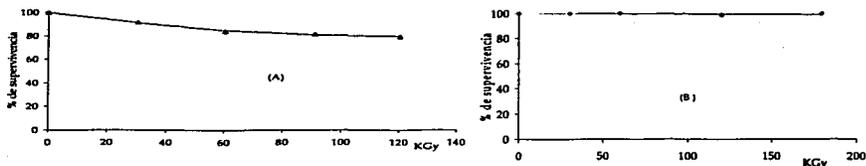


Figura 21. Efecto de la concentración en la radiólisis de adenina-montmorillonita a pH: 2
A) 1×10^{-3} M y B) 1×10^{-2} M.

En la Figura 22 se muestra la comparación entre las radiólisis de adenina adsorbida en montmorillonita y adenina libre. La adenina libre presenta una rápida destrucción ante la acción de la radiación, mientras que en ambos sistemas con arcilla disminuye el efecto degradante.

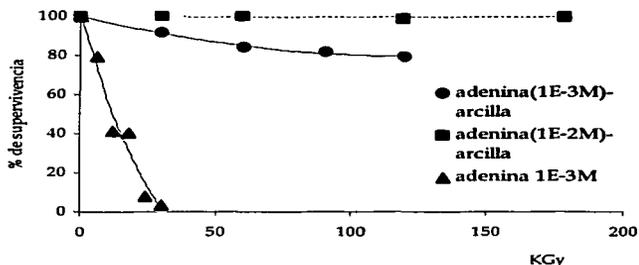


Figura 22. Comparación de la radiólisis de adenina en las diferentes condiciones estudiadas

Aparentemente, en el sistema con arcilla también existe una dependencia del rendimiento radiolítico con la concentración de adenina, siendo más estable a concentraciones altas, nuevamente estos se puede explicar por la posible regeneración de moléculas de adenina, que es más probable a medida que la concentración aumenta.

Sin embargo, la causa del aumento de estabilidad en la base adsorbida en comparación con adenina libre en solución, se debe a la interacción de la base con la arcilla. Negrón-Mendoza *et al.* 1996⁽⁵³⁾, proponen que las arcillas pueden acumular energía del ambiente y distribuirla de varias formas, en consecuencia, estos sólidos deberían ser capaces de servir como moderadores de energía ⁽⁵³⁾.

Lo anterior quiere decir que la energía depositada en la masa sólida de la arcilla, es moderada a una forma de menor energía antes de ser transferida a un reactante adsorbido. Por otro lado la radiación ionizante produce defectos en la estructura cristalina de las arcillas, estos defectos son sitios potenciales de reacción para las moléculas adsorbidas en ella ⁽³³⁾.

En concentraciones bajas de adenina adsorbida, existen más espacios disponibles dentro del canal interlamilar que son ocupados por moléculas de agua, estas se descomponen por efecto de la energía que les es transferida de la estructura de la arcilla y se originan las especies propias de la radiólisis del agua (Figura 1), dichas especies, atacan a las moléculas de adenina que también se encuentran dentro del canal interlamilar.

En concentraciones altas de adenina existe un menor espacio disponible para las moléculas de agua. Por lo tanto, la cantidad de radicales libres proveniente de la radiólisis del agua es menor y el número de ataques de estas especies hacia la base nitrogenada disminuye. Como resultado de esto, la adenina se descompone más lentamente.

En estudios de evolución química, las arcillas además de ser propuestas como catalizadores, agentes concentrantes de moléculas y posibles agentes protectores, han

sido propuestas, como primitivos análogos de enzimas ⁽⁴³⁾, ya que modifican los mecanismos de reacción y los rendimientos de los productos en las primeras etapas de la evolución química (etapa de síntesis de monómeros y polimerización de los mismos). Sin embargo, es muy difícil que las arcillas hayan podido jugar un papel muy importante en etapas posteriores de la evolución química por tener una gran especificidad.

En lo que respecta a la síntesis de heterociclos que contienen nitrógeno, se ha observado la formación de adenina y citosina a partir de monóxido de carbono y amoníaco en zeolitas, éstos probablemente se formaron a partir del ácido cianhídrico, producido primeramente (Figura 23).



Figura 23. Obtención de adenina a partir de monóxido de carbono y amoníaco en presencia de zeolita ⁽⁴³⁾.

3.8. Importancia de la estabilidad de la adenina en ambientes primitivos

Uno de los problemas fundamentales en los estudios de evolución química, es explicar cómo las moléculas orgánicas pudieron sobrevivir en los ambientes primitivos. Debido a que algunas fuentes de energía como la radiación ionizante eran constantes, los compuestos formados tendrían que resguardarse o escapar de la acción degradante de las mismas fuentes de energía que los formaron.

La adenina es un compuesto importante en los sistemas biológicos, dentro del código genético o en moléculas transportadoras de energía, por lo que su síntesis y estabilidad en ambientes primitivos fue de gran importancia para la evolución química.

Se han propuesto varias maneras de explicar la permanencia de moléculas en los ambientes prebióticos. A continuación se presenta una rápida recapitulación de éstas:

1) La síntesis continua, que mantenía concentraciones altas de moléculas, las cuales deberían estar siempre disponibles para su posterior utilización en sistemas más complejos.

2) La síntesis momentánea, en la que se sintetizaban compuestos de importancia biológica por procesos esporádicos. Estas moléculas debieron tener una vida media larga, que les permitiera permanecer en este tipo de ambientes sin degradarse, estando disponibles para su posterior empleo.

Los compuestos sintetizados fueron concentrados y orientados en superficies. Estas superficies también pudieron proteger a los compuestos orgánicos de los efectos degradantes de algunas fuentes de energía. Esta última fue propuesta por Bernal en 1951 e involucra procesos de adsorción y desorción en arcillas ⁽⁵⁵⁾.

3.9. La montmorillonita como agente concentrante

Otro problema, en la teoría de evolución química, es la baja concentración de reactantes en los ambientes primitivos como el océano y la atmósfera. Para que sucedan reacciones de síntesis abiótica, se requiere de concentraciones elevadas. Esta condición se logra tomado como modelos de microambientes primitivos charcas o lagunas pequeñas, en la que las arcillas tiene el rol de agente concentrante.

Una demostración del papel de agente concentrante de estos minerales se encuentra en ³³. Tomando los datos conocidos de área superficial y ancho del canal intersticial de la montmorillonita de Na y aplicando el procedimiento descrito en ³³ a los datos presentados en este trabajo, se obtiene lo siguiente:

Considerando el área superficial estándar específica para la montmorillonita de 700 m²/g y suponiendo que el canal intersticial o interlaminar es de 5 Å, tenemos un volumen interlaminar de 0.000175 cm³ en 100 mg de arcilla. Cuando se mezclan 3 ml de una solución de adenina 1 mM manteniendo el pH en 2, aproximadamente el 60%

de la adenina es adsorbida dentro del canal, obteniéndose una concentración de 102.86 M.

Algunos otros ejemplos, son la adsorción de citidina 1 mM en montmorillonita de Na a pH 7.5 con un factor de concentración de 140, o citosina 1mM en montmorillonita de Fe³⁺ a pH 6 con un factor de concentración de 1300 (33).

4. CONCLUSIONES

La montmorillonita modifica el rendimiento radiolítico de la adenina; aumentando la estabilidad de la base cuando está adsorbida dentro de la estructura de la arcilla.

La importancia de la estabilidad de la adenina en ambientes primitivos es fundamental para la teoría de la evolución química. Este trabajo sustenta por primera vez la hipótesis de Bernal del rol de las arcillas como agentes protectores en la Tierra primitiva, a la vez que pretende destacar la importancia de los microambientes en los procesos prebióticos. Así se encontró que la adenina es capaz de resistir en un campo de radiación cuando es adsorbida en la arcilla en comparación a aquélla que se encuentra en solución acuosa.

Para soluciones de adenina 1×10^{-2} y 1×10^{-3} M a pH 2 y 7 se encontró que la descomposición de adenina por la radiación es independiente de la concentración de ésta en el intervalo estudiado, pero dependiente del pH en relación a la destrucción de productos radiolíticos

A pH ácido se obtienen 2 productos, mientras que a pH neutro se obtienen 5 productos. Probablemente el mayor producto obtenido en ambos casos es la 8-hidroxiadenina, aunque es necesario realizar más estudios con el fin de identificar estos productos.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Negrón-Mendoza, A. y G. Albarrán. (1993). Chemical Effects of ionizing radiation and sonic energy in the context of chemical evolution. En: *Chemical Evolution: Origin of life*. (Ponnamperuma, C. y J. Chela-Flores. eds.) Deepak Publishing. Pp. 235-147.
2. Raulin-Cerceau, F., Maurel, M. C., y J. Schneider. (1998). From Panspermia to Bioastronomy, the evolution of the hypothesis of universal life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, **28**: 597-612.
3. Oparin, A. I. (1964). The Origin of Life. En: *Origins of life. The Central Concepts*. (Deamer, D. y G. Fleischaker. eds.) Jones and Bartlett Publishers. Nueva York. Pp. 31-72.
4. Lazcano Araujo, A. (1991). *El origen de la vida. Evolución química y evolución biológica*. Trillas. México. 107 pp.
5. Coyné, G. V. (1998). The concept of matter and materialism in the origin and evolution of life. En: *Exobiology: Matter, energy, and information in the origin and evolution of life in the universe* (Chela-Flores, J., F. Raulin eds.) Kluwer Academic Publishers. Amsterdam. Pp. 71-80.
6. Haldane, J. B. S. (1967). The origin of life. En: *Origins of life. The Central Concepts*. (Deamer, D. y G. Fleischaker. eds.) Jones and Bartlett Publishers. New York. Pp. 73-82.
7. Luisi, P. L. (1998) About various definitions of life. *Origins of life and evolution of the biosphere*, **28**: 613-622.
8. Negrón-Mendoza, A. y S. Ramos Bernal. (2000). Chemical evolution in the early Earth. En: *Astrobiology: Origins from the Big-Bang to civilization*. (Chela Flores, J., Lemarchand, G. A. y J. Oró eds.) Kluwer Academic Publishers. Amsterdam. Pp. 71-84.
9. Perezgasga Ciscomani, L. (1989). *Importancia del Tiocianato de amonio en la evolución química*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. UNAM. México. 61 pp.

10. Miller, S. y L. Orgel. (1974). *The origins of life on the Earth*. Prentice-Hall. New Jersey. 229 pp.
11. Urey, H. C. (1952). On the early chemical history of the earth and the origin of life. En: *Origins of life. The Central Concepts*. (Deamer, D. y G. Fleischaker. eds.) Jones and Bartlett Publishers, New York. Pp. 83-95.
12. Miller, S. (1953). A production of amino acids under possible primitive Earth conditions. En: *Origins of life. The Central Concepts*. (Deamer, D. y G. Fleischaker. eds.) Jones and Bartlett Publishers. New York. Pp. 147-148.
13. Oró, J. (1961). Mechanism of synthesis of adenine from hydrogen cyanide under possible primitive Earth conditions. En: *Origins of life. The Central Concepts*. (Deamer, D. y G. Fleischaker. eds.) Jones and Bartlett Publishers. New York. Pp. 157-158.
14. Coles, P. (1998). The end of the old model universe. *Nature*, **393**: 741-744.
15. Giovanelli, R. (1999). Less expansion, more agreement. *Nature*, **400**: 111-112.
16. Pagel, B. E. J. (1991). Big-bang nucleosynthesis – Observational aspects. En: *The birth and early evolution of our Universe*. (Nilson, J. S., Gustafsson, B., y B. S. Skagerstam eds.) Proceedings of novel symposium 79. Singapur. Pp. 7-15.
17. Trimble, V. (1997). Origin of the biologically important elements. *Origins of life and evolution of the biosphere*, **27**: 3-21.
18. Gautier, D. (1992). Primitive planetary atmosphere: Origin and evolution. En: *Frontiers of life*. (Tran Thanh van J., Monoluon, J. C., Schneider, J. y C. Mac Kay eds.) Editions Frontiers. Pp. 307-316.
19. Ponnamperna, C., P, Molton. (1981) El origen de la vida. *Información Científica y Tecnológica*, **3**: 7-33.
20. Lazcano-Araujo Araujo, A., Oró, J., S. Miller (1983). Primitive Earth environments: Organic syntheses and the origin and early evolution of life. *Precambrian Research*, **20**: 259-282.

21. Walker, J. C. G. (1977). Origin of the atmosphere: History of the release of volatiles from the solid Earth. En: *Chemical evolution of the early Precambrian*. (Ponnamperuma, ed.). Academic Press, Nueva York. Pp. 1-11.
22. Levine J. S., Augustsson T. R., M. Natarajan. (1982) The prebiological paleoatmosphere: stability and composition. *Origins of life*, **12**: 245-259.
23. Walker, J. C. G. (1985). Carbon dioxide on the early Earth. *Origins of life*, **16**: 117-127.
24. Lowe, R. D. (1994). Early environments: Constraints and opportunities for early evolution. En: *Early life on Earth*. Nobel Symposium No. 84. (Begston ed.) Columbia U. P. New York, . Pp. 24-45.
25. Canuto, V. M., Levine, J. S., Augustsson T. R. y C. L. Imhoff. (1983). Oxygen and ozone in the early Earth's atmosphere. *Precambrian Res.*, **20**: 109-120.
26. Kasting, J. F. (1990). Bolides impacts and the oxidation state of carbon in the Earth's early atmosphere. *Origins of life and evolution of the biosphere*, **20**: 199-231.
27. Sleep, N. H., Zahnle, K. J., Kasting, J. F. y H. J. Morowitz. (1989). Annihilation of ecosystems by large asteroid impacts on the early Earth, *Nature*, **342**: 139-142.
28. Kasting, J. F. (1993a). Earth's early atmosphere. *Science*, **259**: 920-926.
29. Greenberg, J. M. y C. X. Mendoza-Gómez. (1992). The seeding of life by comets. *Adv. Space Res.*, **12**:169-180.
30. Oró, J., Mills, T. y A. Lazcano. (1992). The cometary contribution to prebiotic chemistry. *Adv. Space Res*, **12**: 33-41.
31. Chyba, C. F. (1992). The violent environment of the origin of life. En: *Frontiers of life*. (Tran Thanh van J., Monoluon, J. C., Schneider, J. y C. Mac Kay eds.) Editions Frontiers. Pp. 97-104.
32. Kasting, J. F. (1993b). Evolution of the Earth's atmosphere and Hydrosphere. En: *Organic geochemistry*. (Engel, M. H. y Macko, eds.) Plenum Press. New York. Pp: 611-623.

33. Mosqueira, F. G., Albarrán, G. y A. Negrón-Mendoza. (1996). A review of conditions affecting the radiolysis due to ^{40}K on nucleic acid bases and their derivatives adsorbed on clay minerals: Implications in prebiotic chemistry. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, **26**: 75-94.
34. Miller, S. (1986). Current status of the prebiotic synthesis of small molecules. En: *Molecular evolution of life*. (Baltscheffsky, H., Jörnvall, H. y R. Rigler. eds.) Cambridge University Press. Cambridge. Pp: 5-11.
35. Washington, J. (2000). The possible role of volcanic aquifers in prebiologic genesis of organic compounds and RNA. *Origins of life and evolution of the biosphere*, **30**: 53-79.
36. Navarro González, R., McKay, C. P. y Nna Mvondo, D. (2001). A possible nitrogen crisis for Archaean life due to reduce nitrogen fixation by lightning. *Nature*, **412**: 61-64.
37. Choppin, G., Liljenzin, J. O. y J. Rydberg. (1995). *Radiochemistry and nuclear chemistry*. Red Educ. and Prof. Pub. Ltd. Oxford. 707 pp.
38. Garzón, L. y M. L. Garzón (2001). Radioactivity as a significant energy source in prebiotic synthesis. *Origins of life and evolution of the biosphere*. **31**: 3-13.
39. Draganić, I. G. y S. I. Vujošević. (1993). Ionizing radiation and chemical processing of waters on Early Earth. En: *Chemical Evolution: Origin of life*. (Ponnamperuma, C. y J. Chela-Flores. eds.) Deepak Publishing. Pp. 219-233.
40. Draganić, I. G., Bjergbakke, E., Draganić, Z. y K. Sehested. (1991). Decomposition of ocean waters by ^{40}K radiation 3800 Ma ago as a source of oxygen and oxidizing species. *Precambrian Res.*, **52**: 337-345.
41. Draganić, I. G. y Z. Draganić. (1971). *The radiation chemistry of water*. Academic Press. New York. 242 pp.
42. Hütermann, J., Köhnlein, W., y R. Tóiole. (1977). *Effects of ionizing radiation on DNA*. Springer-Verlag. 383 pp.

43. Rao, M., Odom, D. G. y J. Oró. (1980). Clays in prebiological chemistry. *Journal of Molecular Evolution*, **15**: 317-331.
44. van Olphen. (1977). An Introduction to clay colloid chemistry. For day technologist, geologist and soil scientist. Capítulo en libro: *Clay Mineralogy*. John Wiley & Sons, Nueva York. 318 pp
45. Negrón-Mendoza, A. y R. Navarro González. (1990). The γ -irradiation of aqueous acetic acid-clay suspensions. *Origins of life and evolution of the biosphere*, **20**: 377-387.
46. Ponnampuruma, C., Shimoyama, A. y E. Friebel. (1982). Clay and the origin of life. *Origins of life*, **12**: 9-40.
47. Akabori S. (1955). Asymmetric synthesis of amino acids and formation of proteins. *Kagaku*, **25**: 54-59.
48. Lahav, N., White, D. y S. Chang. (1978). Peptide formation in the prebiotic era. Thermal condensation of glycine in fluctuating clay environments. *Science*, **201**: 67-69
49. Ibáñez, J. D., Kimball, A. P. y J. Oró. (1971). Possible prebiotic condensation of mononucleotides by cyanamide. *Science*, **173**: 444-446.
50. Odom, D., Lahav, N. y S. Chang. (1979) Association of nucleotides with homoionic clays. *Journal of Molecular Evolution*, **12**: 365-367.
51. Colín García, M. (1999). *Efectos de la presencia de la Montmorillonita de Na en la radiólisis del ácido succínico y sus posibles implicaciones en la evolución química*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. UNAM. México. 67 pp
52. Serrato Díaz, A. (1996). *Estudios de evolución química sobre la adsorción de adenina y poli A en una arcilla*. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias. UNAM. 59 pp.
53. Negrón-Mendoza, A., G. Albarrán y S. Ramos Bernal. (1996). Clays as natural catalyst in prebiotic processes. En: *Chemical evolution: Physics of the origin and evolution of life*. (Chela Flores, J. y F. Raulin eds.) Kluwer Academic Publisher. Pp. 97-106.

54. Perezgasga Ciscomani, L. (1996). *Estudios sobre la adsorción de bases púricas y pirimidicas, y sus correspondientes derivados de ribosa en montmorillonita de Na, en el contexto de origen de la vida*. Tesis de maestría. Facultad de Química. UNAM. México. 43 pp.
55. Guzmán Marmolejo, A., Ramos Bernal, S. y A. Negrón-Mendoza. (2000). Irradiation of adenine adsorbed in Na-Montmorillonite. Implications to chemical evolution studies. En: *Astrobiology: Origins from the big-bang to civilization*. (Chela Flores, J., Lemarchand, G. A. y J. Oro eds). Kluwer academic publisher. Amsterdam. Pp. 271-274.
56. Allen, A. O. (1961). *The radiation chemistry of water and aqueous solutions*. D. van Nostrand Company, INC. New York 180. pp.
57. Fox, S. (1988). *The emergence of life*. Basic Books Inc. New York. 208 pp.

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Radiólisis del agua.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2. Bases púricas: (I) adenina, (II) guanina y pirimídicas: (III) citosina, (IV) uracilo, (V) timina.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 3. Síntesis abiótica de bases Púricas y Pirimídicas.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 4. a) Arreglo tetraédrico y b) Hoja tetraédrica o de sílica</i>	<i>18</i>
<i>Figura 5. a) Arreglo octaédrico y b) Hoja octaédrica o de alumina.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 6. Estructura de la Montmorillonita de Na</i>	<i>19</i>
<i>Figura 7. Diferentes empaquetamientos de moléculas orgánicas dentro del canal interlamina.21</i>	<i>23</i>
<i>Figura 8. Difractograma de Rayos de X de Montmorillonita</i>	<i>23</i>
<i>Figura 9. Vista esquemática del Gammabeam 651.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 10. Posición de las muestras dentro del irradiador.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 11. Diseño experimental para determinar la desorción de adenina.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 12. Diseño experimental para determinar la radiólisis de adenina libre</i>	<i>28</i>
<i>Figura 13. Diseño experimental de la radiólisis de adenina adsorbida</i>	<i>29</i>
<i>Figura 14. Adsorción de adenina a diferentes tiempos (pH=2).....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 15. Desorción de adenina a diferentes valores de pH.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 16. Adenina adsorbida en montmorillonita.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 17. Efecto del pH en la radiólisis de adenina libre en solución</i>	<i>37</i>
<i>Figura 18. Efecto de la concentración en la radiólisis de adenina.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 19. Cromatograma de adenina $1 \times 10^{-3}M$, (A) a pH 7 y (B) a pH 2.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 20. Productos de la radiólisis de adenina a pH 7.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 21. Efecto de la concentración en la radiólisis de adenina-montmorillonita.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 22. Comparación de la radiólisis de adenina en las diferentes condiciones estudiadas..</i>	<i>42</i>
<i>Figura 23. Obtención de adenina a partir de monóxido de carbono y amoníaco en presencia de zeolita.....</i>	<i>44</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Fuentes de energía presentes en la Tierra primitiva.</i>	8
<i>Tabla 2. Fuentes radioactivas en la Tierra primitiva.</i>	10
<i>Tabla 3. Fuentes radioactivas de origen terrestre.</i>	11
<i>Tabla 4 Dosis anuales (Gy/año) calculadas para 3.8×10^9 años atrás en la Tierra.</i>	12
<i>Tabla 5. Concentraciones de los principales cationes solubles en el agua de mar contemporánea.</i>	20
<i>Tabla 6. Formación de materiales poliméricos en presencia de arcillas minerales.</i>	21
<i>Tabla 7. Programa del cromatógrafo de líquidos para separar adenina y sus productos de radiólisis.</i>	26
<i>Tabla 8. Valores G para la radiólisis de adenina.</i>	31
<i>Tabla 9. Valores G de destrucción de moléculas en el ADN.</i>	32