



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“PRODUCCIÓN EXPERIMENTAL DE
CIANURO DE HIDRÓGENO POR LÁSER
SIMULANDO RELÁMPAGOS EN LA
ATMÓSFERA DE LA TIERRA PRIMITIVA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

B I Ó L O G O

P R E S E N T A :

JESÚS OCTAVIO PADILLA HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. RAFAEL NAVARRO GONZÁLEZ

2005



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

M 347520



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Padilla Hernández
Jesús Octavio
FECHA: 01-September-2005

Jesús Octavio Padilla

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Producción experimental de cianuro de hidrógeno por láser simulando
relámpagos en la atmósfera de la tierra primitiva."

realizado por Padilla Hernández Jesús Octavio

con número de cuenta 09221378-4 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Biología

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dr. Rafael Navarro González

Rafael Navarro González

Propietario Dr. Mayo Villagrán Muniz

Mayo Villagrán Muniz

Propietario Dra. Alicia Negrón Mendoza

Alicia Negrón Mendoza

Suplente M. en C. José Guadalupe de la Rosa Canales

José Guadalupe de la Rosa Canales

Suplente Biol. Luis José Delaye Arredondo

Luis José Delaye Arredondo

Consejo Departamental de Biología

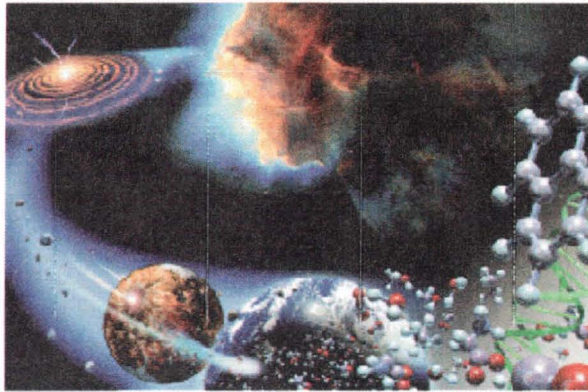
Juan Manuel Rodríguez Chávez
M. en C. Juan Manuel Rodríguez Chávez

FACULTAD DE CIENCIAS



UNIDAD DE ENSEÑANZA
DE BIOLOGÍA

PRODUCCIÓN EXPERIMENTAL DE CIANURO DE HIDRÓGENO POR LÁSER SIMULANDO RELÁMPAGOS EN LA ATMÓSFERA DE LA TIERRA PRIMITIVA



Existe una teoría que afirma que si alguna vez alguien logra descubrir para qué sirve realmente el universo y por qué está aquí, desaparecerá instantáneamente y será reemplazado por algo incluso más raro e inexplicable. Existe otra teoría que afirma que esto ya ocurrió.

Douglas Adams
The Restaurant at the End of the Universe

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Jesús Octavio Padilla Hernández

Este trabajo está especialmente dedicado a mi madre: Yolanda Hernández García, por su constante apoyo desde que inicié mis estudios... y a mis hermanos: Ricardo y Francisco. De igual forma agradezco fuertemente al Sr. Agustín por sus consejos... He aquí, por fin, el fruto del gran esfuerzo invertido entre todos.

A cada uno ¡muchas gracias!

¡Madre, gracias por todo!

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de tesis fue realizado 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 proyectos de investigación del CONACYT No. 32531-T y de la UNAM-DGAPA No. IN119999, IN101903 y IX120204-1.

A continuación quiero agradecer enormemente a cada una de las personas que hicieron posible esta tesis aportando ideas, sugerencias, correcciones, o que simplemente me ayudaron en mejorar este trabajo:

Dr. Rafael Navarro-González, director de la tesis, por su paciencia, apoyo y orientación en llevar a cabo esta investigación.

Dra. Delphine Nna Mvondo, que desde que llegué al laboratorio me brindó no solo su tiempo, paciencia y experiencia para trabajar, sino también su amistad.

Dra. Alicia Negrón Mendoza, al Dr. Mayo Villagrán Muniz y al Biol. Luis Delaye por haberse tomado el tiempo de revisar exhaustivamente esta tesis.

M. en C. José de la Rosa Canales, un agradecimiento muy especial por haber tenido el tiempo y la paciencia de revisar esta tesis, no una sino varias veces, y haberme hecho comentarios de gran utilidad.

Biol. Lilia Montoya Lorenzana, por su entusiasmo y continuo apoyo durante mi trabajo en el laboratorio y aún fuera de él. ¡Gracias por apurarme!

Al Dr. Mayo Villagran-Muniz y al Dr. Hugo Sobral (Martín) por su apoyo en la utilización del láser en algunos experimentos.

Sr. Salvador Ham Lizardi del Taller de Soplado de Vidrio, por el apoyo en la construcción de materiales experimentales.

Srita. Berta Milla, Sra. Rosario Villegas, Sr. José Guadalupe Valdez, Sr. Juan Castillo y Sr. Eulogio Ruiz por apoyarme como estudiante asociado al Instituto de Ciencias Nucleares.

Sala de Cómputo del ICN, por permitirme el uso del equipo, como estudiante asociado.

Biblioteca (ICN): Lic. Ma. Magdalena Sierra, Lic. Sandra Guadalupe Rosas, Sr. José Luis Villanueva, Lic. Maria de la Luz Escamilla y Sra. Elsa Martha Milla por ayudarme en aprovechar los recursos de la biblioteca.

A mis compañeros de laboratorio, por su apoyo y grandes consejos para mejorar día a día mi desempeño y conocimientos dentro de esta área científica tan interesante: Sandra Ramírez, José de la Rosa, Paola Molina, Fanny Reisman, Itzel Pérez y Antígona Segura.

SUMARIO

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
Capítulo I. El nacimiento del Universo, el Sistema Solar y la Tierra	
1.1 La Gran Explosión.....	8
1.1.1 Planck y el mundo subatómico.....	8
1.1.2 Los principales acontecimientos después de la Gran Explosión.....	9
1.1.3 Origen de los elementos esenciales (CHON).....	10
1.2 El Sistema Solar	
1.2.1 Formación del sistema solar.....	12
1.2.2 Formación planetaria.....	12
1.2.3 Formación de la Tierra.....	13
1.2.4 Formación de los océanos.....	13
a) El papel de los cometas.....	14
b) La degasificación.....	15
1.3 El tiempo geológico.....	15
1.3.1 El precámbrico.....	15
1.3.2 El Hadeano.....	16
1.3.3 El Arqueano.....	18
a) Formación de los protocontinentes.....	18
1.3.4 La transición Arqueano-Proterozoico.....	18
1.3.5 El Proterozoico.....	19
1.4 Evolución química de la atmósfera terrestre	19
1.4.1 La atmósfera primitiva reductora.....	20
1.4.2 La atmósfera primitiva oxidada.....	23
1.4.3 La atmósfera primitiva neutra.....	24
1.4.4 Aparición y evolución del oxígeno en la atmósfera	27
1.4.5 El oxígeno en la actualidad.....	30
1.4.6 La atmósfera actual.....	30
Capítulo II. Los Relámpagos y el Cianuro de Hidrógeno: Implicaciones en la Química Prebiótica	
2.1 Fuentes de Energía en la Tierra primitiva.....	35
2.2 Los Relámpagos	
2.2.1 Las tormentas.....	35
2.2.2 Las nubes.....	36
2.2.3 Los rayos.....	36
2.2.4 Los relámpagos volcánicos.....	37

2.2.5 Descargas eléctricas: Plasmas fríos y calientes.....	39
2.3 Importancia del HCN en la Química Prebiótica	
2.3.1 Química atmosférica del HCN y características físico-químicas.....	40
2.3.2 HCN : su importancia en la química prebiótica.....	41
2.3.3 Modelos para la obtención de HCN en la Tierra primitiva.....	41
2.3.4 Importancia de la fijación del nitrógeno vía óxido de nitrógeno (NO _x) en la atmósfera de la Tierra primitiva.....	43

Capítulo III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de la atmósfera de la Tierra primitiva.....	48
3.2 Sistema de irradiación.....	50
3.3 Experimentos realizados con la atmósfera simulada.....	51
3.4 Análisis cualitativo y cuantitativo.....	51
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	59
V. CONCLUSIÓN.....	71
VI. APÉNDICE.....	75
VII. BIBLIOGRAFÍA.....	79

CUADROS TEMÁTICOS

Las fuerzas fundamentales de la naturaleza.....	9
Las primeras estrellas.....	10
La formación de la luna.....	17
Evolución química: Oparin-Haldane.....	21
El ciclo del carbonato-silicato.....	25
La fotosíntesis.....	27
¿Qué nos indican los paleosuelos?.....	29
El láser y un poco de historia.....	40
El cianuro de hidrógeno.....	41

RESUMEN

Hoy en día existen muchas interrogantes de cómo se originó la vida en la Tierra. Entre éstas destacan la composición química inicial de la atmósfera, cuestiones de eventos geológicos acaecidos en aquellos tiempos y su impacto sobre las condiciones que llevarían a modificar las características de nuestro planeta, para volverlo más adelante, un lugar adecuado para el desarrollo de los precursores de vida. Las moléculas que dieron origen a los compuestos que constituyen la materia viva se formaron probablemente en la atmósfera y en ventilas hidrotermales.

Para generar compuestos orgánicos biológicamente relevantes para el surgimiento de la vida en la Tierra, se requirió además de fuentes endógenas de energía. Las evidencias experimentales señalan a los relámpagos como una de las principales, después de la radiación solar ultravioleta. Los relámpagos pudieron haber inducido reacciones químicas entre los constituyentes gaseosos atmosféricos. Uno de esos compuestos pudo haber sido el cianuro de hidrógeno (HCN), el cual por reacciones de oligomerización y hidrólisis condujo a la síntesis de compuestos más complejos como las purinas, las pirimidinas, los aminoácidos, entre otros.

El objetivo principal de este trabajo es evaluar el efecto que producen los relámpagos en la generación de HCN bajo condiciones experimentales similares a las que se presentarían en la Tierra primitiva. Para ello, preparamos mezclas de CO, CO₂, H₂ y N₂, donde los porcentajes de CO y CO₂ se variaron de 0 al 75%, en tanto que el N₂ (20%) y el H₂ (5%) permanecieron constantes. Las atmósferas simuladas fueron sometidas a relámpagos mediante el uso de plasmas inducidos por láser (Nd-YAG) a diferentes tiempos de exposición, e inmediatamente después fueron analizadas en un sistema acoplado de cromatografía de gases y espectrometría de masas. Con este equipo se identificó la formación de compuestos como cianuro de hidrógeno, óxido nítrico (NO) y acetonitrilo (C₂H₃N) entre otros.

La producción anual que obtenemos en nuestra simulación es de 10⁹ g año⁻¹ y 5.4 x 10¹¹ g año⁻¹ de HCN y NO, respectivamente.

INTRODUCCIÓN

Hace aproximadamente 15 Ga (15 mil millones de años) acaeció el big-bang o la gran explosión. A partir de este fenómeno se formó toda la materia que actualmente se puede observar, galaxias, estrellas, planetas, asteroides, moléculas y átomos. Las rocas, las plantas, los hongos, las bacterias y los animales, incluidos el ser humano, es resultado de largos procesos evolutivos que acontecieron primero dentro de las estrellas. Los elementos químicos se formaron a partir de hidrógeno y helio mediante procesos de reacciones nucleares. Otros elementos se formaron como resultado de la explosión de supernovas.

Nuestro Sistema Solar empezó a formarse hace 4.6 Ga, a partir de una enorme y densa nube de partículas de polvo asociada a una fase gaseosa de H_2 y He (98%), llamada nebulosa solar. Esta nube densa comenzó a girar sobre su propio eje, y la materia circundante comenzó a agregarse formándose en el centro un protosol y fuera del centro, pequeños cuerpos a los que se les denominó planetésimos, los cuales más adelante formarían a los planetas, y entre éstos nacería nuestro planeta.

Un punto fundamental para comprender los mecanismos químicos que más adelante llevarían a la aparición de los primeros seres vivos en la Tierra, radica en la naturaleza química de la atmósfera primitiva. Con base en observaciones astronómicas, geológicas, paleontológicas y atmosféricas, se han propuesto tres escenarios para la Tierra primitiva:

- a) **Atmósfera Reductora:** compuesta principalmente por hidrógeno (H_2), metano (CH_4), amoníaco (NH_3) y ausencia de oxígeno (O_2). Ésta se basa en una atmósfera protoplanetaria formada a partir de impactos o atraída gravitacionalmente, así como la degasificación interna. Sin embargo, existen evidencias las cuales llevan a pensar que la atmósfera reductora no duró mucho tiempo debido a varios aspectos: (1) El viento solar (2) Los impactos meteoríticos (como el que causó la formación de la Luna) (3) El calentamiento por decaimiento radioactivo de torio y uranio (4) Oxidación del carbono reducido y (5) Fotodisociación del metano y amoníaco (Lazcano, 1983).
- b) **Atmósfera Oxidada:** compuesta por dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2). Basada en el degasamiento de meteoritos, estado de oxidación del manto y los gases emanados por volcanes.
- c) **Atmósfera Neutra:** compuesta de CO_2 , N_2 y agua (H_2O) combinado con cantidades más pequeñas de monóxido de carbono (CO), CH_4 y H_2 . Basado en emanación volcánica de gases, por degasificación de planetesimos y por la pérdida de carbonatos por parte de los sedimentos.

Para llevar a cabo reacciones químicas prebióticas en la Tierra primitiva tuvo que haber existido fuentes externas que proporcionaran energía para producir moléculas orgánicas importantes que después dieran origen a los seres vivos.

Se han postulado diversas fuentes de energía que pudieron haber estado involucradas en la química prebiótica: (1) Luz ultravioleta (UV), (2) Descargas eléctricas, como relámpagos y descargas corona, (3) Energía por decaimiento radioactivo, (4) Energía de choque por impacto de meteoritos en la atmósfera y superficie de la Tierra y (5) Rayos cósmicos (Miller, 1953, 1976, 1992). De estos tipos de energía, los relámpagos de tormenta y/o volcánicos se cree pudieron contribuir fuertemente en la formación de compuestos orgánicos (Navarro-González *et al.*, 1998), debido a la gran actividad volcánica que sucedió en el Hadeano y en el Arqueano se asume que la cantidad de relámpagos producidos podría ser comparable, en cuanto a la contribución de energía, con la proporcionada por los relámpagos de tormenta.

En 1988, Borucki *et al.*, muestran que los plasmas inducidos por láser simulan muy eficientemente a los relámpagos dado que no introducen material contaminante en la descarga (contrario a las descargas tipo arco y tipo chispa). En el laboratorio, se ha observado que un plasma inducido por láser en aire, corresponde a una simulación de un relámpago de tormenta (Navarro-González, *et al.*, 1998). Los resultados obtenidos por el Dr. Navarro-González, *et al.*, (2001) quien ha llevado a cabo simulaciones experimentales de la fijación del nitrógeno por relámpagos y quien propone “una crisis del nitrógeno” en el período Arqueano señala la posible formación de cianuro de hidrógeno basado en el mecanismo de Zahnle (1986). Las propiedades físicas de los relámpagos simulados por plasmas inducidos por láser (PIL) ha sido estudiado por Sobral *et al.*, 2000.

Al HCN y al formaldehído se les ha considerado compuestos de gran trascendencia para la química prebiótica, como fuentes principales de moléculas biológicas en la Tierra primitiva. Los primeros en demostrar la síntesis de una purina (adenina) y de aminoácidos como la glicina, alanina y el ácido aspártico a partir del HCN fueron Oró y Kamat en 1961. Posteriormente, estos resultados han sido confirmados y ampliados por diversos autores. Se ha demostrado que soluciones diluidas de HCN se condensan para formar oligómeros. La hidrólisis de estos oligómeros producen las tres clases principales de biomoléculas que contienen en su estructura nitrógeno (purinas, pirimidinas y aminoácidos). De la misma manera las formas biosintéticas contemporáneas para los nucleótidos debieron haber evolucionado de los compuestos liberados en la hidrólisis de los oligómeros del HCN (Ferris, *et al.*, 1978).

Los resultados obtenidos por diversos autores como Walker, 1985; Kasting, 1993; Lowe, 1994 y Towe 1994, apoyan la idea de que la atmósfera primitiva terrestre pudo haber tenido en su inicio un 15% del total de carbono libre, esto es, unos 10 bar de CO₂ (+CO) con 1 bar de nitrógeno, por lo que se inclina más hacia una atmósfera neutra. Sin embargo, las simulaciones atmosféricas realizadas hasta ahora por otros investigadores concuerdan que la síntesis del HCN pudo haber sido más difícil en una atmósfera de CO₂ en comparación con una atmósfera reductora.

Con base en lo anterior, nos hemos dado a la tarea de realizar diversas simulaciones de la atmósfera primitiva variando los porcentajes de CO₂ y CO en la mezcla, pero manteniendo los porcentajes del N₂ y H₂ constantes (ver figura 3.4), y los relámpagos de tormenta los imitamos por medio de plasmas inducidos por láser. Para realizar el presente trabajo se han planteado los siguientes objetivos:

Objetivo general:

Evaluar la producción de cianuro de hidrógeno como molécula precursora para el origen de la vida bajo condiciones experimentales similares que se presentaron en la Tierra primitiva.

Objetivos particulares:

Imitar experimentalmente el efecto de los relámpagos (mediante un plasma inducido por láser) en la atmósfera simulada de la Tierra primitiva.

- Preparar mezclas de diferente composición química que simulen la atmósfera de la Tierra primitiva.
- Estudiar este sistema variando los porcentajes del CO y CO₂, y manteniendo constantes las de N₂ y H₂.
- Analizar cualitativa y cuantitativamente los productos generados por relámpagos en la atmósfera de la Tierra primitiva determinando su producción anual.

CAPÍTULO I

*EL NACIMIENTO DEL UNIVERSO, EL
SISTEMA SOLAR Y LA TIERRA*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I. EL NACIMIENTO DEL UNIVERSO, EL SISTEMA SOLAR Y LA TIERRA

Y ha sujetado a tu servicio la noche y el día, el sol y la luna.
Las estrellas están sujetas por Su orden.
Ciertamente, hay en ellos signos para gente que razona.

وَسَخَّرْنَا لَكُمُ اللَّيْلَ وَالنَّهَارَ وَالشَّمْسَ وَالْقَمَرَ
وَالنُّجُومَ مُسَوِّجَاتٍ بِأَمْرِهِ إِنَّ فِي ذَلِكَ لَآيَاتٍ
لِّقَوْمٍ يَعْقِلُونَ

El Corán. Sura 16. Las abejas.

القرآن، سورة ١٦. النحل.

1.1 La Gran Explosión

El Universo nació como resultado del Big Bang,¹ a una longitud mínima², la cual establece el límite inferior para el tamaño del universo naciente, con un valor de 10^{-35} m y se llama longitud de Planck. Esta gran explosión acaeció hace aproximadamente 15.0 Ga. Ésta es, hasta ahora, la teoría más aceptada para el origen del universo. A partir de un minúsculo embrión cósmico altamente denso y caliente surgieron en un breve instante, el universo, y con él, el espacio y el tiempo, debido a una fluctuación de un “vacío cuántico” primordial (El Universo, 1997). Sin embargo, esta teoría no puede ser bien corroborada, por lo que todavía cae dentro de las especulaciones. Actualmente se ha identificado un método para observar el universo en su primera fracción de segundo después del big-bang. Esta observación está basada en la búsqueda de trazas de ondas gravitacionales en microondas cósmicas de fondo (*cosmic microwave background* = CMB) que según los datos fueron emitidas 500, 000 años después de la gran explosión y que fueron descubiertas en 1965 (Caldwell y Kamionkowski, 2001).

1.1.1 Planck y el mundo subatómico

Para poder comprender lo que sucede después de la gran explosión, es necesario considerar la fórmula de Planck: $E = h \nu$, en donde E = la energía, h = la constante de Planck y ν = la frecuencia. Planck se dio cuenta que jugando con estos valores, podía obtener un sistema de unidades el cual ayuda a cuantificar la materia a nivel subatómico³. Estas unidades son para la longitud $\sqrt{Gh/c^3}$ que equivale a 10^{-33} cm; para el tiempo $\sqrt{Gh/c^5}$ que equivale a 10^{-44} s y para la masa: $\sqrt{hc/G}$ que equivale a 10^{-5} g (Hacyan, 1986).

¹ Teoría que fue desarrollada por George Gamow con base en el descubrimiento, hecho por Edwin Hubble, de que el Universo está en expansión, por el corrimiento hacia el rojo de las galaxias distantes (Gómez-Caballero y Pantoja-Alor, 2003).

² Está fundamentada en el “principio de incertidumbre, según el cual no es posible determinar con infinita precisión a la vez la velocidad y la posición de un cuerpo cualquiera, por lo que existe un límite inferior para ambas magnitudes.

³ La Física Clásica de Newton nos ayuda a entender lo que pasa a nuestro alrededor, pero no toma en cuenta la acción de la gravedad sobre la luz. La Teoría de la Relatividad de Einstein formulada en 1905 describe un espacio curvo de 4 dimensiones donde no existe un tiempo absoluto y donde la masa y la energía pueden transformarse en condiciones apropiadas una en otra, pero no explica qué sucede con la materia a nivel subatómico.

1.1.2 Los principales acontecimientos después de la gran explosión

Tomemos ahora como tiempo cero el momento de la gran explosión, a los 10^{-43} segundos, había un universo pequeño, caliente y denso. A los 10^{-35} segundos (tiempo de Planck) en el espacio había interacciones fuertes, fuerzas electromagnéticas e interacciones débiles que eran indistinguibles. La temperatura era de 10^{28} grados K. Debido a que las interacciones fuertes después se desligaron de las otras dos fuerzas, hubo una gran explosión que liberó una gran cantidad de energía (ésta ahora se manifiesta como *radiación de fondo*). Aquí comienza la creación de partículas como quarks y antiquarks. Es también en este momento en que el universo se expande velozmente (universo inflacionario). A los 10^{-12} s la temperatura disminuyó hasta 10^{16} K y fue en este momento que se separaron las interacciones débiles de las electromagnéticas, pasó un microsegundo y el Universo evolucionó.

LAS FUERZAS FUNDAMENTALES DE LA NATURALEZA

- a) *Gravitacional*: responsable de la atracción de la materia, como la atracción de la Tierra sobre la Luna. Partícula elemental: gravitón.
- b) *Electromagnética*: responsable de la repulsión y atracción. por ejemplo mantiene unidos a los átomos, y es responsable de las cargas eléctricas que pueden ser positivas o negativas. Produce la luz y la electricidad. Partícula elemental: fotón.
- c) *Fuerza nuclear fuerte*: es la que mantiene unidas a las partículas subatómicas, se manifiesta en los núcleos atómicos cuando se subdividen (fisión) o cuando se unen (fusión). Partícula elemental: gluón.
- d) *Fuerza nuclear débil*: produce la desintegración radioactiva de los átomos. Partículas elementales: partículas W y Z.

Hacyan, 1986; El Universo, 1997

Al millonésimo de segundo (10^{-6}) después de la explosión, la temperatura del Universo disminuyó hasta 10^{13} K. Posiblemente a estas temperaturas los quarks y los antiquarks se combinaron para formar partículas elementales como el protón, neutrón, sus antipartículas etc. Estos se aniquilaron y transformaron su masa en energía en forma de fotones. Pero quedó un exceso de materia sobre la antimateria. Un segundo después de la explosión la temperatura llegó a 10^{10} K. Los constituyentes en este instante eran los protones, electrones, positrones, neutrinos, antineutrinos y fotones que interactuaban entre sí. Había decaimientos de neutrones a electrones y luego a antineutrinos. El protón no decae espontáneamente, solo puede transformarse en un neutrón si choca con un electrón o un antineutrino, donde se necesitaría una compensación de masa. Bajó la temperatura y por consiguiente la abundancia de neutrones. A los 5 000 millones K, todos los positrones se aniquilaron con los electrones quedando un exceso de electrones. Como resultado tenemos que el número de protones y electrones es igual para los dos (la carga eléctrica del universo

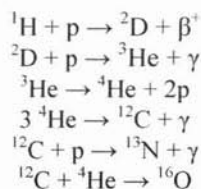
es igual a cero). Tres minutos después, la temperatura llegó a 1 000 millones K. En este momento, hubo choques entre protones y neutrones lo que da un núcleo de deuterio (hidrógeno pesado). Éste a su vez, forma núcleos de helio y elementos más pesados. A menor temperatura estos núcleos no se destruyen. Así la masa del Universo en este instante es de 75% hidrógeno, 25% helio y pequeñas trazas de otros elementos (los demás elementos se formaron dentro de las estrellas como resultados de las reacciones nucleares, así como de explosiones de supernovas). Durante 300 mil años, el universo no sufrió cambio alguno, solo se expandía y continuaba enfriándose. Es en este tiempo que se forma un gas ionizado por la presencia de núcleos de hidrógeno, helio, electrones libres, neutrinos, antineutrinos y fotones, los cuales chocaban con los electrones libres por lo que no era transparente a la luz. Después de 300 mil años, la temperatura bajó a 4 000 K. Los electrones libres empezaron a combinarse con los núcleos atómicos y se formaron los primeros átomos. El gas existente dejó de ser ionizado al ya no haber electrones libres, y los fotones dejaron de interactuar con la materia. Ahora se vuelve un universo transparente (Hacyan, 1986). A los 5.0 Ga se formaron las galaxias, y después a los 7.0 Ga se formó la nuestra. Posteriormente, a los 10.0 Ga se formó nuestro Sol. Actualmente, a los 15.0 Ga después, el universo se enfrió dando la temperatura reciente de 3 K. Y todavía los fotones liberados están en el espacio en forma de radiación de fondo. Ésta y el corrimiento al rojo por parte de los fotones por la expansión del universo, así como la detección en el espacio de abundante helio e hidrógeno son pruebas que apoyan fuertemente la teoría de la Gran Explosión (Hacyan, 1986; Fierro, 1999).

LAS PRIMERAS ESTRELLAS

- Simulaciones por computadora muestran que las primeras estrellas aparecieron entre los 100 y 250 millones de años después del big-bang. Éstas se formaron en pequeñas protogalaxias que evolucionaron de fluctuaciones de densidad en el universo primitivo.
- Las protogalaxias no contenían virtualmente elementos, excepto H_2 y He, la física de la formación de estrellas favoreció la creación de cuerpos que fueron más masivos y luminosos que el Sol.
- La radiación de las primeras estrellas ionizaron el H_2 circundante. Varias de las estrellas explotaron como supernovas, dispersando elementos pesados al universo. Las estrellas más masivas se colapsaron en hoyos negros. Como las protogalaxias se fusionaron para formar a las galaxias, posiblemente los hoyos negros llegaron a concentrarse en los centros galácticos (Larson y Bromm, 2001).

1.1.3 Origen de los elementos esenciales (CHON)

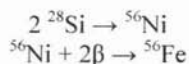
El *hidrógeno* es la materia prima de la que derivan todos los demás elementos. Así, en una estrella, por fusión del hidrógeno se produce *helio*. Al disminuir el hidrógeno la temperatura de la estrella disminuye, y la capa externa de ésta se expande, es el inicio de la etapa de gigante roja. El helio se acumula en el núcleo de la estrella hasta producir el colapso de éste por gravitación, lo que eleva la temperatura para iniciar la fusión del helio produciendo *carbono* (Gómez-Caballero y Pantoja-Alor, 2003). Las reacciones propuestas son las siguientes:



Conforme aumenta la temperatura el ${}^{12}\text{C}$ y el ${}^{16}\text{O}$, que además producen elementos de números atómicos cercanos a ellos mediante la captura o emisión de partículas subatómicas, se fusionan de manera explosiva para producir ${}^{28}\text{Si}$, y otros elementos de número atómico cercano a éste, dando lugar a la etapa de desintegración estelar, la de supernova:



En estrellas de alta densidad, la fusión del ${}^{12}\text{C}$ y el ${}^{16}\text{O}$ se efectúa casi hasta agotar ambos elementos sin la destrucción de las mismas. Al aumentar la temperatura sobreviene la fusión del ${}^{28}\text{Si}$ entre sí, de tal violencia que produce un estallido que marca el fin de un ciclo estelar, originándose la supernova. El producto de esta fusión es el ${}^{56}\text{Ni}$, inestable, que por captura de 2 partículas beta se transforma en ${}^{56}\text{Fe}$, estable



El Fe forma los elementos más pesados que él, aceptando partículas alfa, protones y neutrones y aceptando o emitiendo partículas beta; sin embargo, ya no es capaz de producir reacciones de fusión, porque está situado en la cima de la curva de energía de enlace nuclear. Esto es debido a que las reacciones de fusión entre los elementos situados en la curva a la derecha de este punto absorberían energía en vez de liberarla.

Así el carbono, la base de la vida, es elaborado en el núcleo de las gigantes rojas, en particular en el de las estrellas AGB (*Asymptotic Giant Branch*) de edad intermedia, por el denominado “proceso triple alfa” (la fusión de tres núcleos de helio), propuesto por Fred Hoyle en la década de 1950 y recibió el nombre de “principio antrópico”.

La materia orgánica con cierta complejidad se caracteriza por contener anillos de 6 y 5 átomos de C. Estos compuestos de cadena cerrada, o cíclicos, también llamados aromáticos por su olor característico, que tiene como base el benceno, han sido identificados por medio de su espectro infrarrojo; solamente en estrellas que se encuentran en una fase estelar más avanzada que las gigantes rojas: la etapa de transición es la de “nebulosa planetaria” (Cernicharo *et al.*, 2001, citado en Gómez-Caballero y Pantoja-Alor, 2003). Las nebulosas planetarias reciben este nombre por que consisten en estrellas que están en la fase de enanas blancas, rodeadas por una brillante nube de gas y polvo estelar (Gómez-Caballero y Pantoja-Alor, 2003).

1.2 El Sistema Solar

1.2.1 Formación del Sistema Solar

Nuestro Sistema Solar empezó a formarse hace 4.6 Ga, a partir de una enorme y densa nube de partículas de polvo asociada a una fase gaseosa de H₂ y He (98%), llamada nebulosa Solar. Las partículas de polvo estaban compuestas de dos clases de materiales: (a) hielos, como hidruros congelados de O, C, N, Cl, Ne y Ar (1.5%); y (b) rocas, es decir, componentes no-volátiles de óxidos metálicos: Na, Mg, Al, Si, Ca, Fe y Ni (0.5%) (Ringwood, 1979). La nebulosa sufrió una cohesión a causa de la fuerza de gravedad, la cual giraba sobre sí misma. Se cree, que fue un suceso exterior (como la explosión de una supernova cercana) la que influyó sobre esta nebulosa solar incipiente para que se desplomara sobre sí misma bajo el efecto de su propia fuerza de gravedad. Poco a poco se formó un cúmulo de materiales más densos y la gravedad aceleró el proceso del colapso. Esto favoreció una lenta rotación inicial que le dio a la nebulosa una forma discoidal aplanada con un protosol en el centro. La temperatura del centro aumentó más, lo que desencadenó procesos de reacciones nucleares y el inicio de la actividad solar, liberando enormes cantidades de calor que provocó la aglomeración de la materia. La materia más densa como metales pesados, rocas, etc., quedaron cerca del protosol, mientras que la materia más ligera, como los gases volátiles quedaron a una distancia mayor del protosol. De esta manera, por un proceso de acreción, donde hubo un gran impacto de colisiones, la materia se fue agregando hasta dar origen a los planetas terrestres (Mercurio, Venus, Tierra y Marte), llamados así porque están formados principalmente por rocas, por lo que cuentan con una superficie sólida. En tanto, los planetas exteriores que tienen dimensiones enormes en comparación con los terrestres, se formaron debido a que el viento solar empujó los gases más ligeros hacia la parte exterior de la nebulosa y a causa de las bajas temperaturas, éstos fueron atrapados por los todavía incipientes planetas, quedando como envolturas gaseosas alrededor de pequeños núcleos fríos compuestos de rocas y hielo y un manto externo que consta de líquidos helados y de gases (El Universo, 1997).

1.2.2 Formación planetaria

A partir del disco en rotación que rodeaba al protosol, se empezaron a formar las partículas primordiales que posteriormente darían origen a los planetas. Los gránulos de materia o planetésimos se iban aglomerando, formando los asteroides que todavía actualmente orbitan en torno a nuestro Sistema Solar. Estos planetésimos chocaban frecuentemente entre sí, lo que llevó a una aglomeración de éstos, como un muégano, y en consecuencia a un aumento paulatino de tamaño en un proceso continuo de acreción. Una vez que los planetésimos alcanzaron determinadas dimensiones, su fuerza de gravedad fue lo suficientemente alta para darles una forma esférica. Estos planetas todavía primitivos se encuentran en un estado de fusión, pero a medida que los metales más pesados como el níquel y el hierro se iban hacia el centro, los silicatos migraron hacia el exterior formando la corteza. Este proceso, pasar de planetésimo a planeta propiamente dicho, llevó cerca de 100 millones de años, dejando en determinadas regiones un vacío de materia, ya que mucha

de ésta se había aglomerado en determinados puntos del Sistema Solar, dando como resultado los grandes espacios que hay actualmente entre cada uno de los planetas. Otros cuerpos rocosos y metálicos se aglomeraron formando los asteroides, los cuales quedaron confinados a ciertas órbitas de Marte y Júpiter. En tanto, los planetésimos de hielo se unieron formando los núcleos de cometas, los cuales fueron arrojados al sistema solar exterior por la fuerza gravitacional de los planetas más grandes, como Júpiter. Una de estas regiones está detrás de Plutón: el Cinturón de Kuiper y la otra: el Cinturón de Oort, que está en los confines del Sistema Solar (El Universo, 1997).

1.2.3 Formación de la Tierra

Como consecuencia del proceso de acreción, en la Tierra hubo gran cantidad de colisiones y un aumento de presión que llevó a una acumulación de materia en el centro del planeta, lo cual generó hace 4.0 Ga una temperatura de más de 2,000°C, el calor suficiente para que gran parte de la materia se fundiera y por diferencias de densidades los componentes se separaron, quedando los elementos más pesados como el hierro y el níquel en estado líquido en el centro del planeta formando el núcleo externo, y hierro sólido formando el núcleo interno. Debido a la rotación de la Tierra, a la presencia de un núcleo externo formado de hierro y níquel en estado líquido y a la convección, se creó entre los polos norte y sur un campo magnético, el cual serviría posteriormente, para desviar las partículas cargadas del viento solar.

Al mismo tiempo, hace unos 3.5 Ga, los elementos más livianos, compuestos de silicio, cristales y metales ligeros, subieron a la superficie. Así se formaron el manto, constituido por elementos más pesados, y la corteza, dividida en capas de materiales más ligeros (El Universo, 1997).

Tan pronto como se enfriaba la Tierra se formó la corteza en la superficie, y hubo fuertes lluvias. Inmediatamente después, las placas tectónicas surgieron para alojar el enfriamiento convectivo del interior. La figura (1.1) ilustra la posible imagen de la corteza en aquella época.

Las partes más grandes de tierra árida habrían sido pequeñas acumulaciones en las zonas de subducción, y se observa también islas volcánicas que hasta ahora no se sabe el tamaño que pudieron haber tenido. En los centros de extensión submarina (*submarine spreading centres*), los puntos calientes (*hot springs*) se desarrollaron, esto fue de gran importancia posteriormente para el origen de la vida (McClendon, 1999).

1.2.4 Formación de los océanos

La formación de los mares en la Tierra se ha atribuido a dos fenómenos: a la llegada de cometas, los cuales proporcionaron grandes cantidades de agua y a la degasificación interna del planeta por medio de los volcanes.

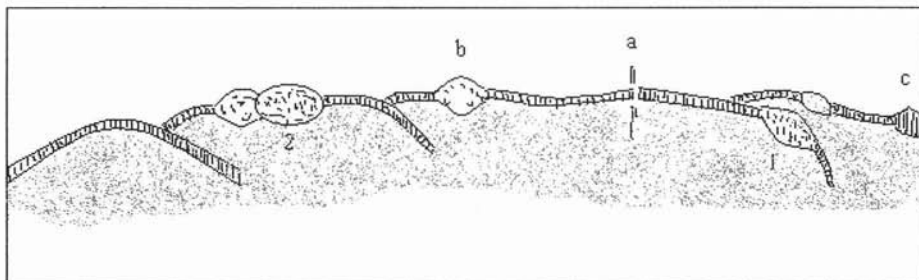


Figura 1.1 Diagrama esquemático de la probable naturaleza del Hadeano temprano y la corteza litosférica del Arqueano temprano. "a" indica un centro en extensión con hot springs; "b" indica una zona de subducción con microcontinente; "c" indica un punto volcánico caliente. "1" es un trozo de corteza en subducción, como lo estuvo toda la corteza en el Hadeano. Después de los 3.8 Ga los continentes iniciaron su crecimiento ("2") (tomado de McClendon, 1999).

a) El papel de los cometas

Oró y Lazcano (1996) han revisado los cálculos de cuántos impactos cometarios hubo en la Tierra primitiva y concluyen que si solo el 10% de éstos fueran causados por cometas, sería una cantidad suficiente para formar los océanos del agua liberada por estos cuerpos extraterrestres.

Delsemme (1996) coincide con Oró y Lazcano en cuanto a la cantidad de agua terrestre aportada por la lluvia de cometas que él estimó en un orden de magnitud mayor que la actual en los océanos. Delsemme detalla un modelo matemático de cómo los grandes planetas, Júpiter y Saturno, se formaron principalmente a causa de los cometas y que subsecuentemente lanzaron los cometas sobrantes fuera de las órbitas cercanas, pasando éstos por los planetas terrestres y que serían echados del sistema solar o serían agregados a la nube de Oort.

Owen (1997) señala también que el agua llegó de los cometas, pero enfatiza sobre la evidencia en cuanto a la tasa de isótopos ($^{36}\text{Ar}/^{132}\text{Xe}$ vs. $^{84}\text{Ar}/^{132}\text{Xe}$). Esto indica que las condritas no fueron la única fuente de los gases nobles que formaron la atmósfera. Estas tasas en la Tierra y Marte indican que llegaron de dos distintas fuentes: una "externa" y otra "interna", en diferentes cantidades a cada planeta. Owen subraya que el hielo condensado a desigual temperatura (30-54K) atrapa gases nobles en desemejantes proporciones. Identifica la fuente externa con hielo condensado a 50K en la región de formación de Urano y Neptuno (la fuente interna son los gases atrapados en el momento de la acreción de los minerales). Extrapolando el diagrama de Delsemme (1996) a esta temperatura, se alcanza

una distancia heliocéntrica de 25 a 35 U.A. para la condensación de cometas en la región de Urano y Neptuno. Hay que señalar que la fuente interna se refiere solo a gases nobles y no necesariamente al agua (McClendon, 1999).

En resumen, la Tierra, Marte, Venus y Mercurio fueron cúmulos de planetésimos secos. Estos planetas por tanto, adquirieron una delgada capa exterior, tanto de materiales sólidos, como hierro y silicatos; como de agua líquida, además de una atmósfera. Esto explicaría -según Delsemme- tanto el exceso de volátiles, como el exceso de siderófilos⁴ en la corteza y el manto. El análisis de cometas, por ejemplo el llevado a cabo con el cometa Halley, que proviene de la nube de Oort, indica una composición de 23% roca, 41% agua y 36% CHON.

b) La degasificación

Cuando la corteza en solidificación se fracturaba, surgía lava, gases y vapor de agua ocluidos en el manto, lo que llevó a formar una atmósfera primitiva. El vapor se elevaba, pero este al enfriarse se condensaba y se precipitaba al suelo en forma de lluvia, que se evaporaba de nuevo apenas entraba en contacto con la superficie extremadamente caliente. Gradualmente, la corteza también comenzó a enfriarse, permitiendo así que el agua fuese absorbida. Después de algunos millones de años, la corteza ya no pudo absorber más agua y se inició la formación de los mares (El Universo, 1997).

1.3 El Tiempo Geológico

Los Eones son los intervalos más grandes en el tiempo geológico para la Tierra primitiva, y son cuatro: el Hadeano, el Arqueano, el Proterozoico y el Fanerozoico.

Los Eones están divididos en Eras, las cuales están definidas con base en formas de vida encontradas en rocas. El eon Fanerozoico está dividido en las eras: Paleozoica, Mesozoica y Cenozoica (los nombres dan el estado relativo del desarrollo de vida en estos intervalos). Las Eras están divididas en Períodos (con base en los estratos que se presentan en Bretaña, Alemania, Suiza, Rusia y Estados Unidos). El periodo más bajo de la Era Paleozoica es el Cámbrico (cuando los animales de conchas duras aparecieron en el registro fósil). Dado que el Hadeano, Arqueano y Proterozoico no pueden ser diferenciados con base al registro fósil, se les ha denominado simplemente Precámbrico (figuras 1.2 y 1.3) (Skinner, 1992).

1.3.1 El Precámbrico

Desde el siglo XIX, en la historia de la Tierra el intervalo de tiempo que precedió al eon Fanerozoico ha sido conocido como Precámbrico. Aunque el término "Precámbrico" no tiene un estatus formal en la escala de tiempo geológico, se ha empleado mucho tradicionalmente. Este incluye cerca del 90% del tiempo geológico, y se extiende desde los

⁴ Siderófilo: presentan una débil afinidad por el azufre y por el oxígeno. Son los elementos que encontraremos en estado nativo (Au, Pt, C.).

4.6 Ga, en que la Tierra se formó, hasta el inicio del Periodo Cámbrico cerca de 4.0 Ga más tarde.

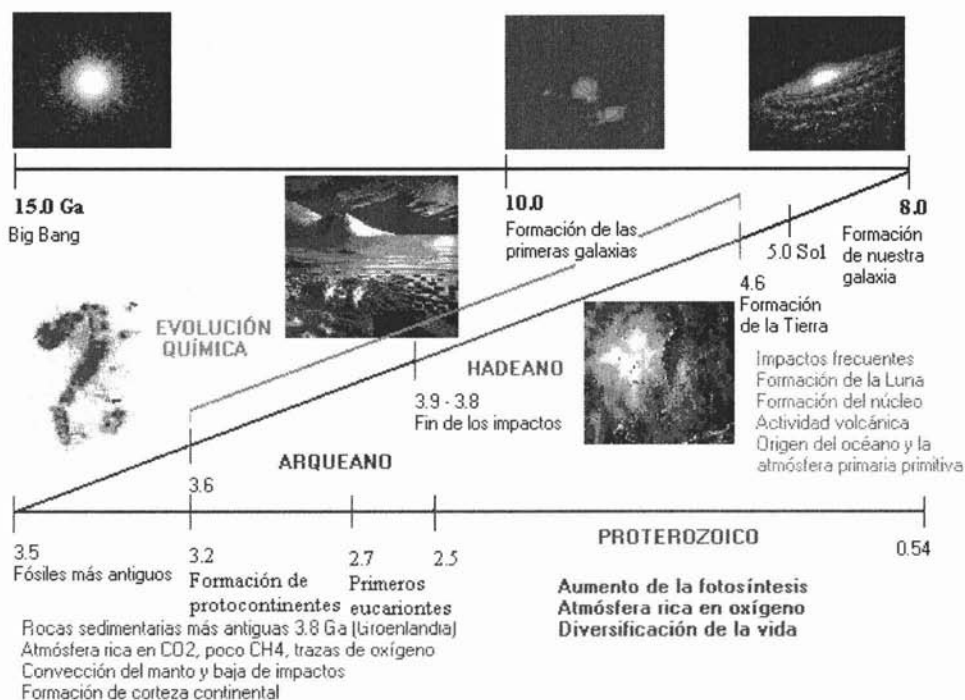


Fig. 1.2 Eventos importantes desde la gran explosión (Big Bang) hasta la formación de la Tierra. En la figura se muestra de color verde la etapa de la evolución química. El color rojo indica el Hadeano, el azul el Arqueano y el café el Proterozoico y los principales acontecimientos en la evolución de la Tierra durante estas etapas. Esquema no a escala.

1.3.2 El Hadeano

El Hadeano es la etapa que abarca desde la formación de la Tierra hace 4.6 Ga, hasta los 3.8 Ga (Chyba *et al.* 1990), fecha que corresponde a las rocas más antiguas todavía existentes en la Tierra. En esta primera etapa de la Tierra no hay registro fósil. Sin embargo, hay rocas de esta edad presentes en otros planetas cuyas rocas superficiales han sido modificadas un poco, desde que se acumularon (Skinner, 1992).

El termino Hadeano (del griego: infierno) se refiere a las condiciones ambientales hostiles que imperaban en la Tierra en esas épocas, donde según evidencias geológicas la temperatura era demasiado alta debido a la gran actividad volcánica y los fuertes impactos de planetésimos contra el planeta. En esta etapa se incluye: la formación del núcleo (→

sección 1.2.3), la creación del océano (→ sección 1.2.4), la atmósfera primordial (→ sección 1.4.1), así como el origen de nuestro satélite: la luna.

EON ERA PERIODO (millones de años)

F A N E R O Z O I C O	CE NO	CUATERNARIO	1.8
		TERCIARIO	65
	ME SO ZOI CO	CRETÁCICO	135
		JURÁSICO	200
		TRIÁSICO	245
	P A L E O Z O I C O	PÉRMICO	285
		CARBONÍFERO	355
		DEVÓNICO	410
		SILÚRICO	430
		ORDOVÍCICO	500
CÁMBRICO		540	
P R E C A M B R I C O	PROTEROZOICO		2500
	ARQUEANO		3800
	HADEANO		4550

Fig. 1.3 La escala del tiempo geológico. El cuadro muestra el periodo Precámbrico y los cuatro eones con sus edades absolutas obtenidas por datos radiométricos.

El fin del Hadeano se caracteriza por una disminución en cuanto a los impactos contra la Tierra una vez que los planetas han aglomerado la mayor parte de estos planetésimos. En la Tierra hubo una estabilización de un océano de agua líquida y la acumulación de fragmentos sólidos de la corteza alterados químicamente que fueron distribuidos por debajo del nivel de los mares, dando lugar a los protocontinentes. Y es probablemente durante este período que la vida comenzó a aparecer y persistió, ahora sí, sin interrupción (Skinner, 1992).

LA FORMACIÓN DE LA LUNA

La formación de la Luna es todavía un tema a discusión entre la comunidad científica (Ringwood, 1979). El modelo de la fisión es el más posible, el cual considera que hubo un gran impacto de choque entre un asteroide más o menos del tamaño de Marte contra la Tierra (lo cual también sería una explicación a la inclinación del eje terrestre de $23^{\circ}27'$) (Cameron, 1991). De esta colisión mucha materia procedente del manto superficial fue desprendida y puesta en órbita alrededor de la Tierra. Con el paso del tiempo estos materiales sufrieron una acreción dando como resultado a la Luna. La Luna también fue golpeado por cometas, pero debido a su baja gravedad, el agua se disipó, excepto el agua congelada que todavía permanece en el subsuelo. Se ha estimado recientemente con base en un cronómetro de hafnio-tungsteno (^{182}Hf - ^{182}W , vida media de 9 millones de años) que la edad de la Luna es de 4.52 a 4.50 Ga (Lee *et al.*, 1997).

1.3.3 El Arqueano

El Arqueano es el eón que sigue al Hadeano, y su límite está marcado por rocas que son las más antiguas conocidas en la Tierra (Acasta Gneiss en Canadá e Itsaq Gneiss en Groenlandia) y que datan de hace 3.9 Ga (Nutman *et al.*, 1996).

Las muestras de vida más antiguas hasta ahora conocidas son los fósiles del Arqueano representadas por dos categorías: microfósiles y estromatolitos (→ 1.4.4).

a) Formación de los protocontinentes

Hace 3.2 Ga aproximadamente empezó la formación de los protocontinentes, donde las rocas de composición granítica hicieron su aparición en la Tierra primitiva. La formación de las masas continentales tuvo una profunda influencia sobre la historia consecutiva de la Tierra. La alteración de granitos continentales proporcionaron la primera etapa esencial del transporte del CO₂ atmosférico en los océanos y su secuestro bajo forma de carbonatos. Los continentes determinaron, posiblemente, en gran medida el escenario de la tectónica de placas. Estos modulan el clima y el flujo del calor interno a través de los ciclos de unificación en los supercontinentes y modulan la ruptura en superficies terrestres dispersadas. Los continentes preservan un registro antiguo de la evolución geológica y biológica de nuestro planeta.

Uno de los modelos postulados para la formación de masas continentales durante el Arqueano especula que la tectónica de placas implicó un reciclaje rápido de la corteza oceánica y de pequeñas placas continentales, productos de la fusión parcial de las zonas de subducción basálticas. Estas placas tuvieron que ser más calientes que las masas de subducción actuales a profundidades comparables. Por esta razón, la fusión de zonas de subducción arqueanas sería efectuada a profundidades más superficiales y antes de su completa deshidratación.

1.3.4 Transición Arqueano-Proterozoico

A través del tiempo en el Arqueano, el flujo de calor proveniente del interior de la Tierra disminuyó y los continentes en etapa de desarrollo aumentaron. El flujo de calor más débil favoreció la formación de las grandes placas, las que actualmente caracterizan a nuestro planeta. La transición Arqueano-Proterozoico implica un cambio en la composición geoquímica de la corteza continental, los granitos ricos en K surgieron y dominaron. En tanto, la concentración de elementos radioactivos aumentaron en su parte superior (Lunine, 1999). Así mismo la corteza continental sufrió un aumento de volumen, por lo que se ha estimado que de las rocas continentales sufrió un aumento del volumen del material continental de 10 a 20% del valor actual hace 3.2 Ga, hasta 60% a finales del Arqueano, hace 2.5 Ga (Taylor y McLennan, 1995). Sin embargo, otros datos sugieren que el 40% del volumen continental actual estaba ya presente en el Arqueano temprano. Para producir granitos a gran escala fue necesario ya en el Arqueano la presencia de océanos profundos o para permitir la formación de continentes estables.

Para Kump, Kasting y Barley los cambios en el interior de la Tierra afectó la composición de los gases volcánicos, y esto llevó a un aumento en los niveles de oxígeno en la transición Arqueano-Proterozoico. Los niveles de oxígeno fueron aumentando con el tiempo debido a la fotosíntesis. Al mismo tiempo, el carbono orgánico aumentaba pero iba siendo atrapado en las rocas sedimentarias, parte como carbón, lo que llevó a una reacción inversa dando un equilibrio al crearse el CO₂ y niveles atmosféricos más bajos en oxígeno (Sleep, 2001).

Kump *et al.*, (2001) explica que la transición abrupta a un ambiente con oxígeno inicia en el Arqueano-Proterozoico, que coincide con un cambio en la tectónica en la Tierra. Su modelo predice que el cambio súbito es una consecuencia de un mezclado pobre en el manto.

Para finales del Arqueano y principios del Proterozoico posiblemente hicieron su aparición las primeras células eucariontes hace 2.7 Ga (Brocks *et al.*, 1999).

1.3.5 El Proterozoico

El Proterozoico es el eon que le sigue al Arqueano, y en él encontramos rocas que dan evidencia de formas de vida multicelulares que carecieron de partes duras que se pudieran preservar. Incomprendiblemente, el registro fósil del Arqueano y del Proterozoico no está bien aceptado como el registro de rocas más tempranas en la historia de la Tierra a causa de que muchas de estas rocas antiguas han sido fuertemente deformadas, han sufrido metamorfosis o han sido erosionadas (Skinner, 1992). Fue durante los inicios del Proterozoico que hubo un aumento de la fotosíntesis, lo que desencadenó un cambio en la composición de la atmósfera haciéndola ahora un ambiente rico en oxígeno. Esto dio como resultado una fuerte diversificación de las formas de vida. El Proterozoico se distingue de los dos eones anteriores por el cambio más fundamental en la evolución de la superficie y su atmósfera: la revolución del oxígeno, evento que se caracterizó por la disminución de los niveles de dióxido de carbono y el aumento del nivel del oxígeno molecular (O₂).

Este cambio en la composición química de la atmósfera llevó también a la propagación y diversificación de nuevas formas celulares como la aparición de los eucariontes, de los cuales sus registros fósiles más antiguos datan de 2.7 Ga

Desde la aparición de eucariontes aerobios, éstos han sufrido una gran variedad de cambios morfológicos, y las primeras colonias de células eucariontes evolucionaron hasta las primeras formas de organismos multicelulares: plantas, hongos y animales. Al final del Proterozoico (hace 0.5 Ga), la atmósfera rica en oxígeno, pobre en CO₂ se mantuvo y se continúa manteniendo por una gran variedad de organismos eucariontes pluricelulares (figura 1.2).

1.4 Evolución Química de la Atmósfera Terrestre

Actualmente una de las grandes incógnitas sobre el origen de la vida, es la composición inicial de la atmósfera de la Tierra primitiva, debido a que a partir de ésta, pueden llevarse a cabo reacciones químicas inducidas por diferentes tipos de energía para

producir los compuestos orgánicos prebióticos necesarios para que emergieran las primeras formas de vida. Se plantean varios tipos de atmósferas que se mencionan a continuación:

1.4.1 La atmósfera primitiva reductora

El primero en proponer una atmósfera fuertemente reductora para la Tierra primitiva fue Oparin, compuesta principalmente por H_2 , CH_4 , NH_3 , sin O_2 . Esta idea fue apoyada también más adelante por varios investigadores, y en general existían varios argumentos en favor de esta hipótesis.

Para los astrónomos, basándose en que los protoplanetas pueden hacerse de una atmósfera inducida por impactos o por una atmósfera tipo solar atraída gravitacionalmente, este carácter reductor de la atmósfera lo habría proporcionado los gases que en ese momento abundaban como remanentes de la nebulosa solar, los cuales eran H_2 y He, principalmente, por lo que a partir de éstos compuestos se formaría la atmósfera primitiva (Urey, 1952 (a)).

Otros argumentos están basados en la degasificación desde las profundidades de la Tierra por medio de los volcanes. Esta degasificación podría haber proporcionado compuestos volátiles reducidos debido a la presencia de hierro en las capas externas del planeta.

La atmósfera reductora fue apoyada fuertemente cuando salió publicado el 15 de mayo de 1953 en la revista *Science* el trabajo de Stanley L. Miller bajo la supervisión de Harold C. Urey en el cual simulaban la atmósfera de la Tierra primitiva compuesta de H_2O , CH_4 , NH_3 y H_2 y sometida a descargas eléctricas durante una semana. Al término de este experimento que simulaba relámpagos pudieron detectar mediante técnicas como la cromatografía bidimensional en papel la presencia de aminoácidos: glicina, α -alanina y β -alanina, así como ácido aspártico y α -amino-n-butírico. Posteriormente identificó: ácido iminodiacético, sarcosina (N-metil-glicina) y N-metil-alanina (Miller, 1981).

Así mismo, fueron apareciendo otras posibilidades de compuestos que podrían haber formado la atmósfera reductora como el metano (Kasting *et. al.*, 1983; Kiehl y Dickinson, 1987) y el amoníaco (Sagan y Mullen, 1972; Chyba y Sagan, 1997), los cuales también eran gases que podían inducir un efecto invernadero para calentar la Tierra sobre el punto de congelación del agua, al mismo tiempo, evitar la ebullición del océano. Kasting (2002) ha reportado que el CH_4 podría haber creado un efecto invernadero si las fuentes en el pasado generaron unas 1, 000 ppm. Con esto, se podría contrarrestar la baja luminosidad del Sol antiguo hace 4.5 Ga, el cual se ha estimado que solo alcanzaba el 70% de su valor actual (Kasting, 1993 (a)(b)).

EVOLUCIÓN QUÍMICA : OPARIN-HALDANE

En 1921, el soviético **Александр И. Опарин** (Alexander I. Oparin) presentó ante la Sociedad Botánica de Moscú un breve trabajo en donde concluía que los primeros compuestos orgánicos se habían formado abióticamente sobre la superficie del planeta, previo a la aparición de los seres vivos, y que éstos se habían desarrollado a partir de las sustancias orgánicas que les precedieron. En 1924 apareció publicado por Oparin un libro titulado **ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЖИЗНИ** (El origen de la vida) en ruso, en donde desarrollaba con bastante más detalle su hipótesis materialista sobre el origen de la vida. Oparin propuso que recién formada la Tierra, ésta poseía una atmósfera muy diferente a la actual en la cual no había oxígeno libre, sino que estaba constituida por hidrógeno (H_2), metano (CH_4) y amoníaco (NH_3), lo que le configuraba un carácter muy reductor. Estos compuestos –proponía Oparin- reaccionaron entre sí gracias a la energía de la radiación solar, de la actividad eléctrica de la atmósfera y de fuentes de calor como volcanes, lo que dio como resultado la formación de compuestos orgánicos de alto peso molecular, que eran arrastrados por agua, como riachuelos, ríos etc, hasta el mar donde disueltos en los océanos primitivos habría de dar origen a los seres vivos (Lazcano, 1983).

Cuatro años más tarde de la aparición del libro de Oparin, un biólogo inglés, **John B. S. Haldane**, publicó un artículo donde exponía de forma independiente una teoría muy similar, también llamada *El origen de la vida* (Haldane, 1929). De acuerdo al trabajo de Haldane en 1929, la Tierra habría tenido originalmente una atmósfera formada por dióxido de carbono (CO_2), amoníaco (NH_3) y agua (H_2O), pero carente de oxígeno libre. Los compuestos orgánicos se formaron al reaccionar la radiación ultravioleta de origen solar con esta atmósfera dando una gran cantidad de compuestos orgánicos, entre los cuales estaban presente azúcares y aminoácidos, importantes moléculas para las proteínas. Haldane proponía que estos y otros compuestos orgánicos se habían ido acumulando lentamente en los mares primitivos, formando una “sopa primigenia”, de donde habrían surgido los primeros organismos.

Sin embargo, existen evidencias las cuales llevan a pensar que la atmósfera reductora no duró mucho tiempo (Lazcano, 1983) debido a varios aspectos:

a) *Los vientos solares*

Éstos pudieron haber arrastrado fuera del planeta los gases nobles: Ne, Ar, Kr y Xe. Se ha formulado esta hipótesis con base en abundancias actuales y en sus isótopos presentes en las atmósferas de la Tierra, Venus y Marte, donde se ve que difieren en abundancias con respecto a la atmósfera del Sol y de meteoritos (Melosh, 2003).

b) *Los impactos meteoríticos (como el que causó la formación de la Luna)*

Los grandes impactos pueden modificar la proto-atmósfera en dos aspectos: mecánica y térmicamente. En cuanto al aspecto mecánico, una gran cantidad de atmósfera tanto del planeta impactado como del impactador puede ser arrebatada por el fuerte movimiento provocado debido al choque, cuando esta velocidad es de 8 km s^{-1} (Chen y Ahrens, 1997). Si la proto-atmósfera no fue completamente disipada, el flujo externo hidrodinámico puede, en una segunda instancia, inducir esta pérdida debido a la liberación de una enorme cantidad de energía por el impacto (aspecto térmico) (Steel, 1997; Genda y Abe, 2003).

Recientemente hay investigadores que ponen en duda que la atmósfera primitiva reducida se haya perdido. Genda y Abe (2003) basados en modelos más actuales, observaron que tales velocidades son en realidad más pequeñas que la propuesta por Chen y Ahrens, la cual tiene un valor de 6 km s^{-1} , por lo que en contraste, ellos obtuvieron que menos del 30% de la atmósfera se pudo haber perdido.

c) El calentamiento por decaimiento radioactivo del torio y uranio

El calentamiento generado tanto por los impactos de los meteoritos y asteroides, como del calor interno emanado por el decaimiento radioactivo del torio y uranio, calentaron los gases de la atmósfera terminando por evaporarse (Lazcano, 1983).

d) Oxidación del carbono reducido

Según los modelos fotoquímicos, toda especie de carbono reducida en la atmósfera habría sido rápidamente oxidada por reacciones fotoquímicas estando involucrado el vapor de agua y sus productos de fotólisis. Por consecuencia, el metano pudo haber sido reemplazado en la atmósfera por CO_2 a partir de 3.8 Ga (Schidlowski, 1978).

e) Fotodisociación del metano y amoníaco

A causa de su rápida destrucción fotoquímica, el NH_3 tiene un tiempo de vida muy corto en la atmósfera. El NH_3 podría haber sido convertido en nitrógeno molecular (su forma más estable) e hidrógeno. Para Brandes *et al.*, (1988) el nitrógeno estuvo presente en la atmósfera primitiva en forma de N_2 . Por otro lado, el CH_4 pudo haber estado presente en niveles de $\sim 10^2$ a 10^3 ppm (comparado con los 1.7 ppmv de hoy) dada una fuente biogénica factible, debido a que es más estable que el NH_3 . Pero, esta abundancia del CH_4 implicaría que el H_2 tendría que haber escapado al espacio en orden de magnitud más rápida que la actual (Catling *et al.*, 2001). Sin embargo, el metano tiene solamente de 10 a 50 años de vida media en la atmósfera, según simulaciones hechas por Augustsson en 1981 (citado en Henderson-Sellers, 1983) a causa de que reacciona con radicales libres hidroxilo OH. Posiblemente estos radicales fueron poco abundantes y el CH_4 pudo haber sido destruido por fotólisis a una longitud de onda de 121.6 nm (Kasting, 2002), por lo que parece que no fue lo suficientemente abundante.

Hay todavía una gran incertidumbre en cuanto a la abundancia del CH_4 , la cual dependería particularmente del estado de oxidación del magma, es decir, de la composición de los gases volcánicos. El CH_4 se ve favorecido por las bajas temperaturas, altas presiones y un manto en estado más reducido que el actual. Ciertas evidencias parecen indicar que el manto estaba más reducido en el pasado (Arculus, 1985) y, por consiguiente, sería factible que haya estado en equilibrio con el hierro metálico sedimentado en el núcleo en fusión; el material volátil exhalado por la degasificación interna del planeta, se habría acumulado en la superficie y por un contacto prolongado con el magma caliente el cual contenía grandes cantidades de hierro metálico e hidrógeno (Holland, 1962) se habría reducido, dando lugar a la formación del CH_4 . Estudios recientes indican que los gases volcánicos fueron reducidos y contenían H_2 , CH_4 y NH_3 hasta la formación del núcleo, después se oxidaron a los 4.5 Ga (Kasting, 1993).

La hipótesis de la atmósfera constituida de CH_4 y N_2 tiene varios problemas. Uno de los más importantes es acerca del estado de oxidación del manto. No se sabe con seguridad si éste ha cambiado con el transcurso del tiempo, y debido a que las rocas ígneas una vez formadas se oxidan rápidamente, es difícil de responder.

Hasta ahora es muy complicado deducir las verdaderas fuentes tanto del CH_4 como del NH_3 en la Tierra primitiva antes de que apareciera la vida. Sin embargo, después de que aparecieron los primeros seres vivos, las bacterias metanógenas (las cuales metabolizan CO_2 y H_2) se convirtieron en la principal fuente biótica de CH_4 en la Tierra primitiva (Walker, 1977). La falta de argumentos para una atmósfera CH_4 / N_2 ó NH_3 va a favor de la hipótesis de un medio más oxidado, que va más de acuerdo a las observaciones actuales (NnaMvondo, 2002).

1.4.2 La atmósfera primitiva oxidada

La idea de una atmósfera oxidada para la Tierra primitiva compuesta de CO_2 y de N_2 fue al principio solo apoyada por geólogos, quienes no coincidían con la hipótesis de una atmósfera fuertemente reductora. A partir de 1979, la idea de una atmósfera primitiva relativamente oxidada se ha extendido.

El punto más favorable sobre la idea de una atmósfera rica en CO_2 se basa en el resultado de un proceso de degasamiento interno de la Tierra donde se creó rápidamente una atmósfera secundaria en la que pronto se formaron compuestos como el CH_4 , NH_3 y HCN (Lazcano, 1983). Hay cálculos dinámicos que sugieren que la acreción fue rápida, liberando calor, lo que provocó la convección interna en el planeta. Estos movimientos convectivos habrían desplazado ciertas porciones del manto cerca de la superficie en un tiempo relativamente corto. El material caliente del manto que estaba expuesto a bajas presiones próximas a la superficie que habría liberado sus compuestos volátiles (Walker, 1982). Si el carbono liberado por los volcanes inicialmente estaba bajo la forma de CO_2 , CO o CH_4 esto dependía del estado de oxidación del manto superior. Si el manto superior estuvo en un estado de oxidación reducido entonces los principales gases producidos serían H_2 , H_2O , CO y N_2 . A temperaturas más moderadas, el CO pudo haber reaccionado con H_2 produciendo CH_4 y H_2O en presencia de catalizadores, y el N_2 pudo haber reaccionado con H_2 produciendo NH_3 . La atmósfera más reductora posible pudo haber estado compuesta de CH_4 , NH_3 , H_2 y H_2O , aunque es difícil averiguar este estado debido a la fotodescomposición (Chang, 1983; Holland, 1984; Miyakawa *et al.*, 2002).

Se cree que el estado de oxidación del manto superior hace 3.8 Ga ha estado muy cerca al valor actual, lo que lleva a suponer que del interior de la Tierra surgieron grandes cantidades de gases exhalados provenientes de las fisuras en la superficie y de los primeros volcanes que tenían una gran actividad. Estos gases contenían sobre todo vapor de agua, N_2 y CO_2 (Miyakawa *et al.*, 2002). Walker *et al.*, 1983 y Walker, 1985 ha sugerido que la presión parcial del CO_2 en la atmósfera primitiva pudo haber sido de 10 bar. Esto también proporcionaría a la Tierra primitiva un efecto invernadero que evitaría el congelamiento de los océanos. Sin embargo, la síntesis del HCN pudo haber sido más difícil en una atmósfera de CO_2 más que en una reductora. Se ha propuesto la síntesis de compuestos prebióticos

por la fotólisis del N_2 y CH_4 en una atmósfera hipotética débilmente reductora, la reducción de CO_2 a CO; la producción volcánica de H_2 por descomposición del agua; o la reducción del CO_2 en solución o en presencia de arcillas (Chyba *et al.*, 1990).

La observación de planetas cercanos a la Tierra cuyas atmósferas actuales están constituidas principalmente por compuestos oxidados, da un punto a favor de una atmósfera terrestre originalmente oxidada. También el análisis de degasamiento de los meteoritos (en cuanto a los gases nobles) parecen indicar que la presencia de los compuestos gaseosos no eran tan reductores.

Con base en estos datos, se ha supuesto que a principios del Arqueano la Tierra poseía una atmósfera rica en CO_2 , con trazas de H_2 , O_2 y H_2O líquida estable en la superficie.

Desde hace algunos años, la explicación posible de una atmósfera neutra rica en CO_2 parece llevar ahora, hacia una hipótesis en donde los impactos contribuirían a la formación de una atmósfera. Las colisiones de meteoritos serían de hecho una posible fuente de compuestos volátiles en la atmósfera inicial (Zahnle *et al.*, 1988). Debido a que estos compuestos volátiles están ligados a los meteoritos, la energía retenida como calor durante el impacto habría sido el suficiente para evaporarlas, liberándolas para formar una atmósfera. Compuestos volátiles tales como H_2O , CO_2 , N_2 y gases nobles probablemente quedaron como parte de la atmósfera.

En años recientes se cree que la atmósfera donde se originó la vida estuvo compuesta de CO_2 , N_2 y H_2O combinado con cantidades más pequeñas de CO, CH_4 y H_2 .

1.4.3 La atmósfera primitiva neutra

Como ya se mencionó antes, el CO_2 pudo haberse originado de la emanación volcánica. Otra forma en que pudo haberse originado fue durante la acreción a partir de compuestos volátiles que se encontraban en los planetésimos sólidos que cayeron en la atmósfera y una fracción de éstos gases fueron liberados por el impacto, siendo así, una fuente exógena (Holland, 1984; Walker, 1985; Zahnle *et al.*, 1988). Originalmente, las reacciones con hierro en el material que cayó a la superficie terrestre pudo haber guardado carbono bajo la forma de CH_4 y CO. Una vez que la tasa de acreción disminuyó, estos gases habrían sido oxidados a CO_2 por los radicales OH producidos a partir de la fotólisis del agua (Kasting *et al.*, 1983). Incluso, los grandes impactos pudieron haber descarbonatado los sedimentos ricos en carbonatos que existían, aumentando aún más la presión parcial del CO_2 .

Con base en el registro de impactos lunares que sugieren un alto flujo de bólidos sobre la Tierra hace 3.8 Ga, éstos pudieron haber suministrado grandes cantidades de CO por los impactos de cometas y asteroides. Las fuentes extraterrestres que pudieron haber proporcionado este CO pueden ser tres:

- a) Cometas, los cuales contenían una gran cantidad de CO que tal vez fue liberado directamente.

- b) Carbono orgánico en cometas o asteroides carbonáceos que quizás hayan sido oxidados por el oxígeno derivado de los silicatos para formar CO en plumas volcánicas.
- c) Hierro metálico caliente producido por impactos de condritas que pudieron haber reducido el CO₂ atmosférico a CO.

De esta manera, una atmósfera de CO pudo haberse generado por estos impactos. Sin embargo, una atmósfera dominante de CO no pudo haber existido durante mucho tiempo, a causa de que el CO es relativamente inestable. El CO pudo haber reaccionado para producir moléculas orgánicas. Otro factor es la oxidación por radicales OH producidos por la fotólisis del vapor de agua para producir CO₂ y su hidratación produce ácido fórmico (Miyakawa, *et al.*, 2002).

En la Tierra la mayor parte del carbono se encuentra en forma de no volátil, es decir, en forma de carbonatos. Se ha estimado que la corteza actual contiene aproximadamente 10²³ g de C (Holland, 1978).

En la actualidad el carbono en la superficie está atrapado como rocas carbonáceas, pero estas rocas son el resultado de la descomposición de silicatos. Las rocas sedimentarias más antiguas (Issua) incluyen algunos carbonatos, presuntamente de medios submarinos de la corteza oceánica. Si todo el CO₂ (10²³ g de C) de los carbonatos estuvo en estado gaseoso, entonces habría una atmósfera de 60-80 bar, comparable a la de Venus (Kasting, 1993a,b; Kasting *et al.*, 1983; Lowe, 1994 y Towe 1994). El 15% de este carbono pudo haber estado en la atmósfera antes de que los continentes comenzaran su desarrollo. Así mismo, se cree que pudo haber existido (suponiendo que el océano primitivo rico en ácido carbónico presentaba un pH inferior al de hoy) una atmósfera inicial de 10 bar de CO₂ (+CO) (Walker, 1985; Kasting, 1993), con 1 bar de nitrógeno (Kasting, 1993). Los modelos climáticos indican que la temperatura media en la superficie de una atmósfera de 10 bar de CO₂ era de 85°C (Kasting, 1993).

EL CICLO DEL CARBONATO-SILICATO

- En el mar, el plancton y otros organismos incorporan los iones en las conchas de carbonato de calcio (CaCO₃).
- Estos organismos mueren y caen al fondo del océano, donde forman sedimentos de carbonato.
- Al paso de miles de años, el fondo de los mares se expande transportando esos sedimentos a los márgenes de los continentes (allí el fondo de los mares se desliza bajo las masas terrestres y se pliega, hundiéndose hacia el interior del planeta).
- El sedimento queda sometido a este hundimiento o subducción, y a temperatura y presión más altas, el carbonato cálcico reacciona con el silicio (cuarzo), volviendo a formar rocas de silicatos (proceso conocido como metamorfismo de los carbonatos) y desprendiendo CO₂ gaseoso.
- El gas vuelve a entrar a la atmósfera por medio de fisuras del fondo de los océanos, o más violentamente, mediante erupciones volcánicas en la vecindad de los bordes de las placas tectónicas.

Supóngase que la temperatura en superficie descendiera, por ejemplo a causa de una disminución de

energía emitida por el Sol. Cuando la temperatura del océano desciende, se evapora a la atmósfera menos vapor de agua, llueve menos y se produce, por tanto, menos erosión. Bajo tales circunstancias, disminuye la velocidad de que el CO₂ abandona la atmósfera, más no la velocidad a la cual el CO₂ se regenera por el metamorfismo de los carbonatos y se desprende a la atmósfera. El resultado neto es una acumulación del gas en la atmósfera, un aumento en el calentamiento invernadero y, en consecuencia, un retorno a temperaturas de superficie más altas.

Por el contrario, si aumentase la temperatura de superficie, la velocidad de evaporación de los océanos aumentaría, y con ella, la cantidad de lluvia. Se intensificaría la erosión de las rocas silíceas, y por tanto, la eliminación del dióxido de carbono de la atmósfera. Disminuiría entonces el calentamiento de invernadero.

Si los océanos se helaran por completo, cesaría la producción de lluvia y se acumularía el CO₂ en la atmósfera. A la actual velocidad de desprendimiento del gas, en 20 Ma (tiempo significativo desde el punto de vista geológico), se alcanzaría en la atmósfera la presión de 1 bar de CO₂. Esta cifra elevaría la temperatura de superficie en unos 50°C, más que suficiente para fundir los hielos y reestablecer las condiciones climáticas moderadas.

(Kasting *et al.*, 1988)

Posiblemente en el principio de la historia de la Tierra (Hadeano) el CO₂ era abundante (de 1 a 10 bar). Fue a partir del Arqueano que la presión parcial disminuyó por la formación de los continentes, debido al aumento global de rocas sedimentarias y probablemente también por el regreso del carbono al manto (Walker, 1985). Urey (1951, 1952) propuso que la presión parcial del CO₂ en la atmósfera primitiva estaba íntimamente relacionado con las reacciones entre éste y los silicatos (reacción de Urey).



Esta reacción puede ser más rápida en solución, es decir, en presencia de océanos. Esta reacción trae como consecuencia el eliminar CO₂ del sistema océano-atmósfera, y al mismo tiempo, forma depósitos calcáreos, de dolomita (CaMg(CO₃)₂) y otros carbonatos sedimentarios.

La disminución del CO₂ atmosférico durante el Arqueano también puede ser atribuida al proceso de la fotosíntesis y del transporte del carbono orgánico en los sedimentos por las siguientes reacciones (Hart, 1958):



La mayor parte del material orgánico es reciclado rápidamente, sin embargo, una pequeña porción es ocultada. La formación de hulla puede estar representada esquemáticamente de la siguiente manera:



La disminución del CO₂ atmosférico que acaeció tiempo después, fue probablemente el resultado de la transferencia de una fracción de carbono en el manto al enfriarse.

Según Kasting (1993), las concentraciones atmosféricas de CO₂ habrían decaído desde >300 PAL (PAL = *Present Atmospheric Level* o nivel atmosférico actual) a los 4.6 Ga hasta ~1 a 10 PAL cercano al final de Proterozoico, hace 0.6 Ga.

Se han reagrupado los diferentes datos publicados hasta hoy sobre las abundancias paleo-atmosféricas de CO₂ estimados a partir de los paleosuelos desde finales del Arqueano / principios del Proterozoico hasta el Mioceno tardío / Plioceno temprano, que permite reproducir de manera empírica la variación de la presión parcial del CO₂ en diferentes etapas de la Tierra (Nna Mvondo, 2002).

1.4.4 Aparición y evolución del oxígeno en la atmósfera

Las investigaciones actuales señalan la existencia de una atmósfera primitiva con una fuerte abundancia de CO₂, mientras que los niveles de O₂ libre, al parecer, eran muy escasos, o incluso, nulos. El O₂ permaneció en concentraciones traza hasta los 2.5 Ga, pero sus niveles comenzaron a aumentar de manera notable hace 2.0 Ga, entre los 1.8 y 2.4 Ga (Kasting, 1993, Holland, 1995, 1999). Se cree que el O₂ no pudo haber sido producido en el momento de la degasificación terrestre debido a un déficit de éste en el material de la corteza terrestre. Ciertas evidencias sugieren que el oxígeno molecular proviene de un proceso fotoquímico inorgánico, es decir, la fotodisociación del vapor de agua en la atmósfera superior, del cual se liberaban hidrógeno y oxígeno, no obstante, este hidrógeno se escapó al espacio (Schidlowski, 1978). Pero este proceso abiótico es prácticamente despreciable desde el punto de vista cuantitativo (Walker, 1977). Por lo que se ha propuesto que para aumentar estos niveles de manera considerable, la fotosíntesis biológica jugó un papel bastante trascendente en el pasado de la Tierra.

LA FOTOSÍNTESIS

Todos los animales y la mayoría de los microorganismos necesitan de grandes cantidades de compuestos orgánicos provenientes de su ambiente. Estos compuestos son requeridos para llevar a cabo la biosíntesis y, así obtener la energía metabólica para impulsar ciertos procesos celulares. Los organismos primitivos tenían a su disposición abundantes compuestos por procesos geoquímicos, sin embargo, éstos se agotaron. Desde entonces, estos materiales orgánicos los proporcionan los organismos fotosintéticos, incluyendo las cianobacterias. Éstos utilizan los electrones del H₂O y la energía solar para producir CO₂ atmosférico en compuestos orgánicos.



Además, en la reacción de rotura del H₂O se libera a la atmósfera oxígeno para las reacciones de fosforilación oxidativa (Alberts, 1994).

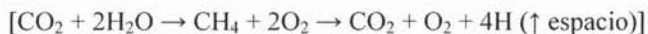
Los microfósiles son los representantes históricos hasta ahora descubiertos más antiguos en la Tierra. Proceden de Apex cherts del grupo Warrawoona en Western Australia, los cuales tienen una edad de 3, 465 Ga y tienen una forma y tamaño parecidos a las cianobacterias (Schopf, 1993), aunque ciertos autores ponen en duda la veracidad de

estos fósiles (Brasier, *et al.*, 2002). Esta evidencia hace suponer que desde tiempos muy remotos estos organismos ya aprovechaban la luz solar para llevar a cabo un proceso biológico muy complejo: la fotosíntesis. Aunque es factible que estas bacterias usaran sulfato como principal transportador de oxígeno, y por tanto, consumieron únicamente cantidades traza de oxígeno (Sleep, 2001). Estas bacterias pueden vivir en medios anaeróbicos o aeróbicos. Se cree que el proceso de la fotosíntesis oxigénica fue inventado una sola vez y éstas fueron las cianobacterias (Kasting, 2002), debido a recientes investigaciones moleculares mediante la comparación del RNA ribosomal de cianobacterias con porciones del DNA dentro de cloroplastos en eucariontes incluyendo algas y plantas.

Lynn Margulis propone que la habilidad fotosintética en Eukarya proviene de cianobacterias por endosimbiosis. Lewin en 1976 señaló a la especie *Prochlorococcus* spp. como un prototipo de ancestro de cianobacteria viva involucrado en este proceso. Se ha postulado que las cianobacterias fueron las responsables del aumento de O₂ en la atmósfera hace 2.3 Ga. Pierson (1994) y Blankenship (1995) han propuesto que no son cianobacterias, sino bacterias anoxigénicas filamentosas u otro tipo de organismos. Pierson (1994) ha propuesto que las bacterias anoxigénicas fotosintéticas posiblemente estuvieron involucradas en la formación de los estromatolitos.

Los estromatolitos son estructuras laminares formadas por la liberación de carbonato por microorganismos, los cuales constituyen una huella de su paso por la Tierra. Estas estructuras todavía hoy se siguen fabricando, particularmente en Australia, los cuales se parecen mucho a los fabricados hace millones de años (Raulin, 1994).

La fotosíntesis divide el H₂O en O₂ y H y la metanogénesis, transfiere el H al CH₄. El H₂ escapa de la atmósfera después de la fotólisis del CH₄, por ello, causa una ganancia neta de O₂ (Catling *et al.*, 2001).



La oxidación irreversible esperada (10^{12} a 10^{13} moles de oxígeno por año) puede ayudar a explicar como el ambiente de la superficie de la Tierra se transformó irreversiblemente a un estado oxidado (Catling *et al.*, 2001).

Existe evidencia de que el aumento de O₂ corresponde precisamente a la primera glaciación documentada, lo que sugiere que la glaciación fue desencadenada por el acompañamiento del decaimiento en el CH₄ atmosférico (Kasting, 2002).

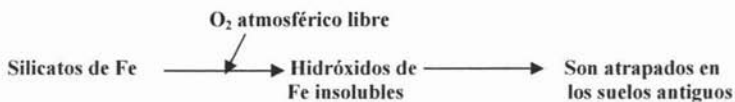
El oxígeno libre en la atmósfera primitiva logró alcanzar una concentración significativa entre los 2 y 2.3 Ga (Cloud, 1972). Pero existen fuertes evidencias de la ausencia del oxígeno libre en el Arqueano hace 2.0 a 2.5 Ga. La pirita (mineral de FeS₂) sedimentaria, la galena (PbS) y la uranita (mineral de UO₂) son un fuerte indicador de las bajas concentraciones del oxígeno en la atmósfera antes del Proterozoico (Walker *et al.*, 1983; Schopf, 1992; Lowe 1994), debido a que estos dos últimos compuestos –incluso en muy bajos niveles de O₂ libre- son fácilmente oxidados a PbSO₄ y UO₃, respectivamente (Miller y Orgel, 1974).

Otro de los aspectos en que se basan los geólogos para lograr saber la abundancia del O_2 en la Tierra primitiva es la manera en que éste reacciona con el hierro (Fe). Así, existen evidencias de hidróxidos de hierro en paleosuelos de una edad de 2.3 Ga, indicando que antes de esta fecha no había oxígeno libre.

¿QUÉ NOS INDICAN LOS PALEOSUELOS?

Si la atmósfera primitiva carecía de O_2 , entonces los silicatos de hierro podrían sufrir dos fenómenos: (1) disolverse en el H_2O ó (2) ser gastados por la acción del suelo.

En cambio, los silicatos de hierro en presencia de O_2 reaccionaban químicamente. Esta reacción originaba hidróxidos de hierro, que después eran atrapados en los suelos antiguos o paleosuelos. En resumen:



Por otra parte, los paleosuelos de Canadá (2.5 Ga) muestran que contenían el elemento cerio. El oxígeno presente tenía que haber reaccionado con éste para dar óxido de cerio, pero ningún óxido ha sido encontrado. En contraparte, Hiroshi Ohmoto (citado en Copley, 2001) argumenta que la carencia del hierro en los paleosuelos es debido a que fue removido por el agua caliente de los volcanes, no porque no lo hubiera. Así mismo, Ohmoto propone que los ácidos orgánicos producidos por las bacterias debieron haber arrebatado el hierro de los paleosuelos. Como prueba de ello, se han descubierto en paleosuelos de Sudáfrica (2.6 Ga) grandes comunidades de cianobacterias (Copley, 2001).

Otra evidencia geológica con respecto al hierro, es que fue precipitado por la oxidación dando como resultado las formaciones de hierro en banda o BIF (por sus siglas en inglés *Banded Iron Formations*), estas formaciones de roca no se pueden formar en presencia de oxígeno, por lo que da señal de que no pudo existir en aquella época. Pero Ohmoto cita otras formaciones de hierro en banda creadas hace 1.8 Ga en presencia de oxígeno (otros autores afirman que ésta es una anomalía debido a la presencia de agua que tenía poco oxígeno) (Copley, 2001). La presencia más arcaica de los conglomerados de pirita es mucho más tardía (2.6 Ga) que las primeras BIF (3.8 Ga). No es ilógico suponer que el oxígeno de las cianobacterias no se haya difundido rápidamente en la atmósfera, sino que fue consumido velozmente por la oxidación del hierro. Si se asume que la única fuente de oxígeno en aquel tiempo era la fotosíntesis, la primera fecha para el BIF debe sustentar la primera fecha para los fósiles bacterianos. No fue sino hasta que el hierro reducido de la corteza se agotó, que iniciaría la acumulación del oxígeno en el aire, eliminando la pirita sedimentaria y produciendo camas rojas oxidadas (*oxidized redbeds*) (McClendon, 1999).

Otro aspecto a considerar de importancia es la oxidación del azufre. Si el hierro primordial fue pirita, para poder disolver este hierro, tuvo que ser necesario oxidar el sulfuro a sulfato. El H_2S en el océano, posiblemente intervino en el inicio del metabolismo, pero éste no sobreviviría en presencia de hierro disuelto (McClendon, 1999). Ciertas

cantidades de azufre pudieron haber sido emitidas por los volcanes de esa época, y tal vez se oxidó en la atmósfera. Grandes cantidades de sulfato se depositaron en el Arqueano (Lowe, 1994). Con base en esto, Towe (1994) afirma que la cantidad de oxígeno en la atmósfera del Arqueano no era nula.

1.4.5 El oxígeno en la actualidad

Actualmente mucho del oxígeno que nosotros respiramos es proporcionado en gran parte por las plantas más que por microorganismos.

La fotosíntesis hecha por plantas terrestres tiene poco efecto en la adición de O₂ a la atmósfera actual, ya que está balanceado por procesos inversos como la respiración y el decaimiento (podredumbre). La fuente neta de O₂ es la proporcionada por la fotosíntesis marina, con una fracción (~0.1%) de la materia orgánica sintetizada en los océanos que es enterrada en los sedimentos. Esta pequeña fuga en el ciclo del carbono orgánico marino es la responsable de nuestro oxígeno atmosférico (Kasting, 2002).

Los responsables de la fotosíntesis marina son sobre todo microorganismos unicelulares, algas eucariontes como diatomeas y coccolithophorideos, responsables del 99% de la producción primaria del O₂. Además, muchos procariontes tienen gran importancia en la fijación de nitrógeno⁵, tales como las cianobacterias que debido a que tienen una enzima (la nitrogenasa) son capaces de llevar a cabo esta función (ver apéndice 1). Éstas son bacterias que utilizan la luz solar para su crecimiento, y como subproducto liberan oxígeno a la atmósfera (Copley, 2001).

1.4.6 La atmósfera actual

Nuestra atmósfera actual contiene N₂ y O₂ principalmente, CO₂ y trazas de CH₄, N₂O, donde casi todas las fuentes son biológicas (Kasting, 2002).

La atmósfera está dividida en dos partes: la inferior u homosfera, caracterizada por su composición homogénea, y la exterior o heterosfera, de composición más variable; la superficie de separación entre ambas u homopausa, se sitúa a unos 80-90 km de altitud (figura 1.6).

La homosfera está formada principalmente por: nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono y otros elementos. Sin embargo, el nitrógeno y el oxígeno constituyen el 99% de la atmósfera (tabla I).

Desde el punto de vista de la interacción con la litosfera son el O₂, CO₂ y el vapor de agua los que mayor importancia tienen en los procesos de la interfase.

⁵ Proceso que lleva a cabo la incorporación de nitrógeno atmosférico en los compuestos nitrogenados, llevado a cabo por algunas bacterias simbióticas y de vida libre.

Tabla I Composición promedio de la atmósfera seca por debajo de 25 km.

Componente	Símbolo	% en volumen (aire seco)
Nitrógeno	N ₂	78,08
Oxígeno	O ₂	20,95
*‡Argón	Ar	0,93
Dióxido de carbono	CO ₂	0,035
‡Neón	Ne	0,0018
*‡Helio	He	0,0005
†Ozono	O ₃	0,00006
Hidrógeno	H ₂	0,00005
‡Criptón	Kr	0,0011
‡Xenón	Xe	0,00009
§Metano	CH ₄	0,00017

Notas: *Productos de la descomposición del K y el U.

†Recombinación del oxígeno.

‡Gases inertes.

§En la superficie (tomado de Barry y Charley, 1999).

Entre los 15 y 60 km de altura, el ozono (O₃) es mucho más abundante en proporción que el resto de la atmósfera, por lo que recibe el nombre de ozonósfera. Entre las zonas más altas de la atmósfera, llamada heterosfera, disminuye la proporción de los gases más pesados (Ar y CO₂), aumentando la de He y H₂; sin embargo, los constituyentes principales siguen siendo el N₂ y el O₂ que permanecen en análoga proporción que en la atmósfera.

Con base en ciertas características físico-químicas, la atmósfera se ha dividido en capas concéntricas cuyo espesor varía según la altitud e, incluso, según la hora del día. La capa inferior o troposfera, se sitúa entre los 9 km en zonas polares y los 17 en zonas ecuatoriales. La estratosfera se caracteriza por un incremento en la temperatura, debido a la absorción de una parte de la radiación solar por la ozonósfera. En la mesósfera, la temperatura disminuye hasta 83°C; este mínimo marca la mesopausa e indica, a su vez, el inicio de la ionósfera o termósfera, donde los componentes atmosféricos aparecen ionizados, absorbiendo gran parte de la radiación UV solar, lo que incrementa su temperatura a más de 1 000°C. Por encima de la termopausa se sitúa la exósfera, cuyo límite está marcado por la igualdad en la densidad de la atmósfera con el espacio interestelar. En esta zona si las partículas superan la velocidad crítica de escape (para la Tierra 11 km/s), pueden escapar de la atracción terrestre (Ancochea *et al.*, 1990)

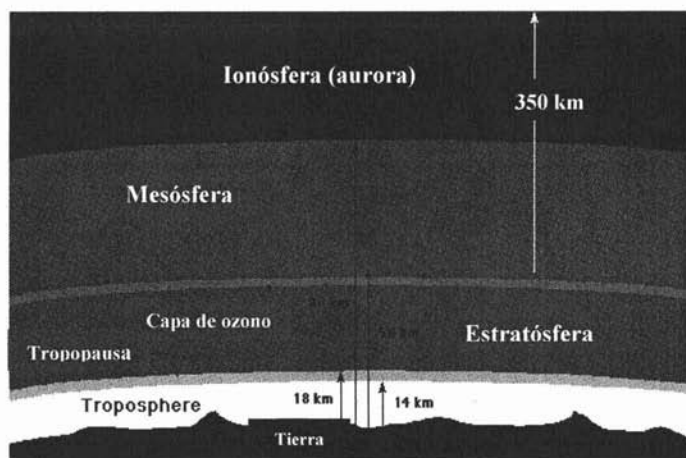


Figura 1.6 Esquema de la atmósfera de la Tierra moderna.

CAPÍTULO II

*Los Relámpagos y el Cianuro de Hidrógeno:
Implicaciones en la Química Prebiótica*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II. Los Relámpagos y el Cianuro de Hidrógeno: Implicaciones en la Química Prebiótica

[]...Si quieres explicar un relámpago, debes presentar un mecanismo que genere relámpagos...[] No hay ninguna explicación científica si no propones un mecanismo...[] También se requiere para que la explicación sea científica... [] que el mecanismo propuesto genere no sólo el fenómeno que se quiere explicar, sino otros fenómenos que posiblemente se observen también.

Humberto Maturana. *Todo lo dice un observador*. En *Gaia. Implicaciones de la nueva biología* 1989.

La teoría de Oparin-Haldane (1924) es la primera en tratar de explicar los procesos de evolución química, mientras que los experimentos realizados por Stanley L. Miller (1953) fueron los primeros en obtener compuestos prebióticos, estos son evidencia de que en el laboratorio se pueden recrear algunas condiciones primitivas de la Tierra. En dicho experimento se parte de compuestos inorgánicos y se obtiene compuestos orgánicos necesarios para el surgimiento de la vida, como son: aminoácidos, además se utilizan descargas eléctricas como una fuente de energía externa. Siguiendo esta misma línea, se han realizado en distintas partes del mundo, numerosos estudios variando tanto la composición inicial de la mezcla simuladora de la atmósfera, así como las fuentes de energía aplicadas a los sistemas experimentales.

Las fuentes endógenas de energía que se presentaban en la Tierra primitiva son: luz ultravioleta, energía por decaimiento radioactivo, rayos cósmicos y energía por impacto de meteoritos, aunque, se ha propuesto que las descargas eléctricas producen más eficientemente aminoácidos en comparación con otras fuentes energéticas (Miller, 1976).

La gran incógnita por resolver, es sobre cómo el carbono orgánico pudo incorporarse al ambiente prebiótico. Se han propuesto tres posibilidades:

- (1) A partir de compuestos orgánicos relativamente simples como el cianuro de hidrógeno (HCN) y el formaldehído (HCHO) los cuales pudieron haber sido sintetizados en la atmósfera primitiva o hidrósfera y, posteriormente, reaccionaron para formar moléculas orgánicas más complejas que condujeron a la síntesis de aminoácidos y carbohidratos.
- (2) Partiendo de compuestos orgánicos relativamente simples como el HCN y el HCHO los cuales fueron liberados o producidos por una caída de acreción tardía que después sufrieron transformaciones químicas en moléculas más complejas.
- (3) Los compuestos complejos de carbono orgánico pudieron haber sido liberados por cometas y/o meteoritos.

Los principios termodinámicos y cinéticos, muestran que las estructuras químicas complejas poseen un lapso de vida finita. Si alguna estructura está fuera de sus condiciones

de equilibrio requiere de una fuente que proporcione constantemente su energía. Así, se tiene que tomar en cuenta tanto las fuentes como los consumidores. Ejemplos de éstos últimos incluyen: (a) la degradación fotoquímica de compuestos orgánicos expuestos a luz ultravioleta, (b) la degradación hidrolítica de solutos orgánicos disueltos en fase acuosa, (c) la degradación térmica por actividad volcánica y (d) (una vez que apareció la vida) los primeros microorganismos heterotróficos, ya que éstos usan material orgánico como su fuente tanto de energía como de carbono.

2.1 Fuentes de Energía para la Tierra Primitiva

Hasta ahora, se han propuesto diversas fuentes de energía que pudieron haber estado involucrados en la síntesis prebiótica en la atmósfera de la Tierra primitiva:

(a) *La luz ultravioleta (UV)*, que se piensa que pudo haber contribuido fuertemente en la síntesis de compuestos orgánicos. Las longitudes de onda absorbidas por los constituyentes atmosféricos están por debajo de 200 Å, excepto para el NH_3 (≈ 2300 Å) y H_2S (≈ 2600 Å).

(b) *Las descargas eléctricas*, como los relámpagos y las descargas corona. Navarro-González *et al.* (1998) proponen a las plumas volcánicas como generadoras de fuertes campos eléctricos y de relámpagos, así como los relámpagos de tormenta, en el Hadeano y principios del Arqueano.

(c) *Energía por decaimiento radioactivo*, por ejemplo del U, Th, K, sin embargo se piensa que no fue una fuente tan importante en la síntesis orgánica.

(d) *Energía de choque por impacto de meteoros* en la atmósfera y superficie de la Tierra. Se ha propuesto también a esta fuente como una de las principales sintetizadoras de compuestos orgánicos.

(e) *Rayos cósmicos*, aunque actualmente es la fuente que menor energía proporciona, se considera que en el pasado fue de mayor importancia. Los compuestos orgánicos a partir de esta fuente, se pudieron haber generado en la atmósfera superior (Miller, 1959, 1976).

2.2 Los Relámpagos

2.2.1 Las tormentas

Los cálculos hasta ahora realizados, muestran que en todo momento se están descargando casi 2,000 tormentas eléctricas sobre la superficie de la Tierra, generando unos 100 rayos por segundo. Cada día hay cerca de 45, 000 tormentas o casi 16 millones en un año. Las tormentas eléctricas de mayor intensidad corresponden a las producidas en primavera y verano. Las tormentas eléctricas son generadas por desequilibrios térmicos en la atmósfera, lo que constituyen ejemplos violentos de la transferencia vertical de calor, llamada convección. La convección se produce cuando las capas de aire más frías y densas se colocan sobre otras más cálidas y ligeras. La inestabilidad resultante produce una inversión convectiva, con las capas más frías y densas descendiendo a la parte inferior, mientras que el aire más cálido y ligero se eleva rápidamente a la parte superior. Los

vientos que soplan dentro de un centro de bajas presiones fuerzan a que el aire caliente cercano al centro se eleve, por lo que el aire se satura de humedad, condensándose, por lo que aparecen gotas visibles y se inicia la formación de una nube (Erickson, 1991; Benson, 1995).

2.2.2. Las nubes

El continuo movimiento ascendente del aire húmedo produce grandes y elevadas nubes de tipo cúmulo¹. Vientos fuertes por encima de las nubes en formación pueden intensificar el crecimiento. A medida que la nube sigue creciendo, el vapor de agua se convierte en líquido o partículas congeladas, provocando una liberación de calor latente (principal fuente energética de la nube). Las partículas de la nube continúan su crecimiento chocando y combinándose entre sí hasta pesar lo suficiente para vencer la corriente ascendente y caer al suelo como lluvia, nieve o granizo. Al alcanzar la etapa final de crecimiento, el cumulonimbo² puede tener varios kilómetros en base aplanada y elevarse a más de 12, 000 m (Erickson, 1991).

2.2.3 Los rayos

Los relámpagos pueden tener su origen dentro de una nube (*descargas intra-nube*), entre una nube y la tierra (*descargas nube-tierra*), entre dos nubes (*descargas nube-nube*), o entre una nube y el aire circundante (*descargas nube-aire*). De éstas, las últimas dos ocurren muy raramente. Las descargas intra-nube son las más frecuentes. Sin embargo, las descargas nube-tierra han sido hasta ahora las mejor estudiadas (Chyba y Sagan, 1991).

El rayo es el medio de la atmósfera que ayuda a equilibrar las cargas eléctricas entre la ionósfera y la superficie de la Tierra con las tormentas eléctricas. Normalmente, la tierra está cargada negativamente con respecto a la atmósfera. No obstante, el mecanismo por el cual se separan las cargas no está claro, sin embargo, se crea un rompimiento eléctrico local (Chyba y Sagan, 1991). Los cálculos de la carga en el interior y el campo eléctrico en la superficie de la Tierra muestran que la parte inferior de la nube está cargada negativamente ($N = -40 \text{ C}$), mientras que la parte superior lo está positivamente ($P = +40 \text{ C}$). También hay una pequeña carga positiva ($p = +10 \text{ C}$) en la base. Hay una diferencia de potencial entre la base de la nube y la tierra de alrededor de 3 MV (Benson, 1995).

La carga negativa en la base de la nube induce una carga positiva en el suelo situada debajo y a varios kilómetros alrededor de la tormenta. Debido a que el aire es un mal conductor de la electricidad, aísla la nube del suelo evitando así el paso de la corriente. Una descarga sólo puede producirse después de que un canal ionizado se ha abierto a través del aire por una descarga anterior llamada *conducto* que zigzaguea en su recorrido a tierra, es

¹ Nube de desarrollo vertical, base plana y cima en cúpula. Los cúmulos son nubes convectivas que se originan por el aire ascendente de forma localizada debido al calentamiento de la superficie terrestre por la radiación solar. Desarrollan movimientos turbulentos de gran intensidad.

² Nube densa que presenta gran desarrollo vertical y aspecto montañoso en forma de yunque en su parte superior. Los cumulonimbos se forman sin correlación con los frentes, por causas locales, en zonas con elevada humedad, fuerte insolación y con presencia de accidentes geográficos que favorezcan los movimientos de desarrollo vertical. Pueden provocar fuertes tormentas, granizo o chubascos.

decir, un rayo “piloto” iniciador, abre un canal conductor entre las nubes y la superficie de la tierra, seguido de rayos discontinuos, los cuales se mueven hacia abajo durante cortos lapsos. Así el rayo iniciador actúa como una línea de transmisión, vaciando su carga a la tierra, primero desde su punta, y después, sucesivamente, desde puntos más distantes. Esto ocurre hasta que se encuentra con el flujo de corriente eléctrica que asciende desde la superficie de la tierra hacia el cielo como onda luminosa, esta oleada de corriente, llamado *golpe de retorno*, surge rápidamente. Por lo general un conducto y un recorrido se repiten varias veces por el mismo canal, proporcionando los característicos recorridos múltiples de rayos. Los recorridos de los rayos también pueden ser de nube a nube y cuando existen construcciones altas de tierra a nube (Chyba y Sagan, 1991; Erickson, 1991; Bravo, 2003). El relámpago que asciende de este modo ilumina los múltiples ramales del rayo dando la impresión, para el que lo contempla, que el rayo cae desde el cielo. Todo esto sucede en únicamente 1 s (Bravo, 2003), ver la figura 2.1.

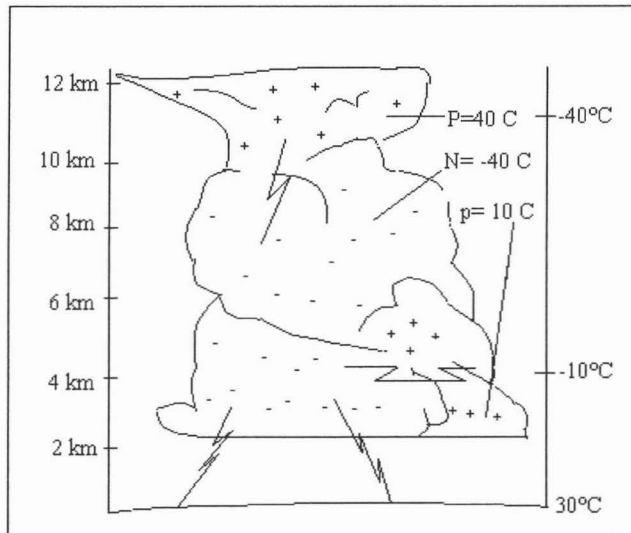


Figura 2.1 Separación de las cargas en una nube de tormenta (tomado de Benson, 1995; Barry y Charley, 1999)

2.2.4 Relámpagos volcánicos

En los volcanes se presentan descargas eléctricas dentro de sus nubes que ocurren cuando son lanzados a la atmósfera gases, cenizas y segmentos de piedra durante las erupciones explosivas. Se estima que la producción de relámpagos volcánicos pudieron haber sido más intensos y frecuentes en el Arqueano (hace 3.8 ~ 2.5 Ga), por lo que se considera que el flujo de energía de un relámpago volcánico en la Tierra primitiva pudo haber sido de $3.15 \text{ J cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$, mientras que un relámpago de tormenta, en la misma época, se le considera un flujo de $0.2 \text{ J cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$.

Los relámpagos volcánicos fueron mucho más abundantes en el período Hadeano y principios del Arqueano que en la actualidad, debido a la continua y gran actividad volcánica, mientras que la producción de relámpagos de tormenta se estima que se ha mantenido más o menos constante hasta la actualidad, por estas razones se supone que pudieron haber jugado un papel muy importante en la síntesis prebiótica y en la fijación del nitrógeno en un ambiente ligeramente reducido, provocado por las erupciones volcánicas. La producción de especies reactivas de nitrógeno fue un requisito importante para el surgimiento y evolución de la vida en la Tierra (Navarro-González *et al.*, 1998).

Más del 50% de las rocas depositadas durante el Arqueano son de origen volcánico, particularmente máficos³ y ultramáficos⁴. El vulcanismo basáltico en el Arqueano pudo haber sido de tipo explosivo debido a los altos contenidos de compuestos volátiles presentes en el manto y la existencia de abundante agua superficial y subterránea, lo que causó una extensa fragmentación del magma. La baja viscosidad de los materiales máficos y ultramáficos así como una débil presión hidrostática inducida por la corteza produjo fuertes erupciones.

Estudios realizados en erupciones volcánicas violentas, muestran que la fase que genera los efectos eléctricos, es aquella en la que interactúa la lava con las aguas oceánicas, produciéndose una nube de partículas cargadas positivamente. Junto con los gases magmáticos, las partículas de ceniza volcánica forman una alta pluma flotante, la cual asciende decenas de kilómetros sobre el cráter. Tales plumas volcánicas exhiben fuertes campos eléctricos y generan relámpagos de cientos de metros de largo, a una razón de 10-100 destellos min^{-1} , dentro y alrededor de la pluma cercana al sitio de erupción (Basiuk y Navarro, 1996; Navarro *et al.*, 1998; Navarro *et al.*, 2001). Indudablemente existen otros mecanismos de separación de carga que actúan en los volcanes que no tienen contacto con las aguas marinas, entre los que pueden estar las fracturas de las rocas, fragmentación de piroclastos y colisiones entre partículas de ceniza. Los productos son vaticinados en un supuesto equilibrio químico de las especies químicas que se deshacen tan pronto como el canal del relámpago se expande y se enfría a -2400°C .

El depósito súbito de la energía eléctrica a lo largo del canal del relámpago produce un plasma en equilibrio térmico a una temperatura superior a $10,000^{\circ}\text{C}$. Como el canal del relámpago se expande y se enfría mezclándose con el material circundante, las especies químicas en el canal caliente mantienen un estado de equilibrio químico tan prolongado como sus tiempos de relajación, que son más cortos que la tasa de enfriamiento del canal caliente. Eventualmente, se alcanza una temperatura en la que la tasa de reacción se vuelve demasiado baja para mantener el equilibrio químico de las tasas de mezcla de las especies químicas enfriándose en este punto. Dicho tiempo de enfriamiento (T_f) para el NO se ha calculado de 2400°C para relámpagos en la atmósfera contemporánea de la Tierra (Navarro-González *et al.*, 1998).

³ Este término se utiliza para designar a los minerales o rocas preferentemente ferromagnéticas que suelen ser oscuras o coloreadas.

⁴ Término sinónimo de ultrabásica, esto es, designa en petrografía, un tipo genérico de roca ígnea caracterizada por tener un contenido en sílice muy reducido. En particular, se clasifican como rocas ultrabásicas las que contienen un porcentaje de SiO_2 inferior al 45%.

2.2.5 Descargas eléctricas: Plasmas fríos y calientes

Algunas simulaciones en laboratorio proveen buenos análogos de los relámpagos naturales y de descargas corona.

Las descargas corona son descargas eléctricas que se generan en la atmósfera, las cuales no son tan energéticas y violentas como un rayo, aunque están ligados íntimamente a este fenómeno. Existen dos categorías: (1) descargas de punta a partir de protuberancias sobre la superficie terrestre y (2) descargas corona a partir de hidrometeoros en el interior de la nube de tormenta (Nna Mvondo, 2002).

Otra clase de descarga es la de tipo termiónica la cual es producida por corrientes más altas $\sim 0,1$ A, en donde, la temperatura del cátodo que la produce aumenta muy rápidamente y el cátodo emite electrones por emisión termiónica, por lo que recibe este nombre (Chyba y Sagan, 1991).

Las descargas de resplandor generan "*plasmas fríos*", en los cuales los electrones se encuentran a elevadas temperaturas, mientras que los iones, moléculas neutras y fragmentos moleculares en el gas permanecen cercanos a temperatura ambiente. Así, la característica física común de estos tipos de descargas, termiónicas y de resplandor, es que producen plasmas fríos (Chyba y Sagan, 1991).

Las descargas tipo arco son bastante energéticas debido a que en ellas se generan "*plasmas calientes*" cuya temperatura cinética y de excitación de todas las especies – electrones, iones, moléculas y fragmentos moleculares- es muy alta.

En la vida cotidiana un relámpago es un proceso de plasma caliente, por lo que se puede generar una buena simulación en el laboratorio al ser inducido por un láser (Chyba y Sagan, 1991).

Se ha demostrado que la síntesis orgánica utilizando plasmas calientes parece ser mucho más eficiente, cerca de un orden de magnitud, en comparación con los plasmas fríos. Así, la producción de HCN en plasmas calientes inducidos por láser va de 93 a 249 nmoléculas J^{-1} (Scattergood *et al.*, 1989). Un modelo termoquímico-hidrodinámico realizado por Chameides y Walker (1981) sobre la producción de HCN por relámpagos da cerca de 10^{17} moléculas J^{-1} , o ~ 200 n moléculas HCN J^{-1} (Chyba y Sagan, 1991).

El *plasma inducido por láser* en aire, puede simular un relámpago volcánico. El proceso produce una radiación de corta duración, generando un plasma de alta presión y alta temperatura que tiene propiedades termodinámicas similares a las de la columna de descarga de un golpe de relámpago (Borucki *et al.*, 1988). Un pulso láser con suficiente energía genera un plasma sobre el blanco u objetivo. Al principio el pulso del láser es absorbido por una región de la muestra, con lo cual su temperatura aumenta rápidamente hasta alcanzar valores del orden de los 20, 000 K. A estas temperaturas, la muestra utilizada, que en nuestro caso fue una mezcla de gases, se reduce a sus componentes atómicos, es ionizada y electrónicamente excitada, formándose así un plasma. Debido a que

el plasma es producido por una fuente pulsada, sus características de interacción dependen del tiempo. El tiempo de vida del plasma puede variar entre 300 ns y más de 40 μ s, tiempo en el cual su emisividad decrece a causa del enfriamiento asociado a la expansión y a los procesos de recombinación, los cuales acaban por extinguirlo (Navarro-González *et al.*, 1998; Sangines, 2003).

EL LÁSER Y UN POCO DE HISTORIA

Láser son las siglas en inglés de: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (ampliación de la luz por emisión estimulada de radiaciones) (Benet, 1976). Un láser es un oscilador óptico integrado por un centro amplificador y por una cavidad (Decomps, 1982). Éste es un rayo capaz de traspasar los materiales más duros.

Fue Albert Einstein en 1917 quien estableció las bases de este principio donde describió la emisión estimulada de radiación, la cual no tuvo una aplicación práctica sino hasta 40 años después. En 1954, los científicos norteamericanos James P. Gordon, Charles H. Townes y H. J. Zieger, aplicaron la teoría de Einstein a las microondas dando origen al maser (microwave amplification by stimulated emission of radiation), el cual es el principio básico del amplificador. En 1958, C. H. Townes, Nikolai Basov y Alexander Prokhorov proponen de forma teórica la utilización de la misma técnica para amplificar la luz. En 1960 Theodore Maïman construyó el maser óptico, el cual constituyó el primer láser, quien se sirvió de una varilla de rubí como sustancia base. La cavidad óptica que forma parte de todos los láseres fue perfeccionada por los físicos franceses Charles Fabry (1887-1945) y Pérot (1863-1925). En 1961, Javan hizo lo mismo con el primer láser de gas.

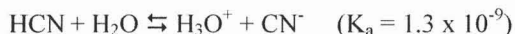
En la actualidad han sido descubiertas bastantes sustancias capaces de producir el efecto láser como el neodimio o ciertas combinaciones de gases como helio-neón; argón-kriptón o el CO₂ y ciertos semiconductores como el arseniuro de galio, etc. La luz láser se produce al estimular energéticamente ciertas sustancias para que sus partículas absorban energía, y más tarde la emitan espontáneamente en forma de luz para volver a su estado normal (Benet, 1976; Decomps, 1982).

2.3 Importancia del Cianuro de Hidrógeno (HCN) en la Química Prebiótica

2.3.1 Química atmosférica del HCN y características físico-químicas

El cianuro de hidrógeno es una molécula que contiene en su estructura una triple ligadura entre el carbono y el nitrógeno, y un enlace sencillo entre el carbono y el hidrógeno: (H - C \equiv N). Su energía de disociación de enlace D ha sido determinada por Davis y Okabe en 1968 $D(\text{H-CN}) = 5.20 \text{ eV}$ o $120 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este valor de D corresponde a un corte de longitud de onda de 238.4 nm para la fotodisociación. Aunque en realidad, la disociación del HCN a longitudes de onda cercanas a los 238 nm aún no ha sido observada. No obstante, se han observado absorciones entre 178 y 200 nm, con una continua absorción debajo de los 178 nm. Ciertos modelos predicen que el fuerte enlace del H-CN no puede romperse por los fotones disponibles en la tropósfera o en la estratósfera más baja. Por otra parte, el HCN no es tan soluble en agua cuando las presiones del HCN son bajas (por ejemplo <1 torr). La constante de Henry $K_{\text{H}} = P/X$, donde P es la presión parcial (torr) del HCN y X es la fracción mol del HCN en el líquido, es $K_{\text{H}} = 4000$ a 18°C y 0.01

atm HCN. A la misma temperatura el coeficiente de solubilidad de Ostwald es de alrededor de 252. Con base en esta solubilidad y por el hecho de que el HCN es un ácido muy débil:



se deduce que el HCN tiene un amplio tiempo de permanencia atmosférica aun con la caída de lluvia. Si cae un 1m de lluvia por unidad de área cada año y éste se saturó con HCN (con respecto a, 200 ppt de HCN gaseoso) tomaría 34 años en promedio de lluvia para remover los 200 ppm de HCN. Los cálculos no son muy sensibles al pH de la lluvia, valor que se ha tomado de pH = 4 (Cicerone y Zellner, 1983).

EL CIANURO DE HIDRÓGENO

El HCN, es llamado *cianuro de hidrógeno* en fase gaseosa y *ácido cianhídrico* en fase acuosa. Su nombre, según la IUPAC, es *metanonitrilo*. Es una molécula formada por un átomo de hidrógeno, un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno, con un enlace triple entre el carbono y el nitrógeno. Las características del HCN anhídrido son:

- Fórmula: HCN
- Líquido incoloro.
- Peso molecular: 27 uma (unidad de masa).
- Punto de fusión: 260 K (-13°C).
- Hierve a 299 K (26°C).
- Densidad: $0,7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
- Enfriado, fácilmente se cuaja en filamentos cristalinos.
- Es combustible y soluble en todas proporciones en el agua y en el alcohol. Aunque en el agua es baja.
- Tóxico. Paraliza los procesos de oxidación en la célula.
- Energético.
- Olor a almendras amargas (Karrer, 1980).



2.3.2 HCN: posible generadora de moléculas biológicas

Se le ha considerado al HCN un compuesto de gran trascendencia para la química prebiótica y una posible fuente de moléculas biológicas en la Tierra primitiva. Los primeros en demostrar la síntesis de una purina (adenina) y de aminoácidos como la glicina, alanina y el ácido aspártico a partir del HCN fueron Oró y Kimball en 1961 y 1962.

2.3.3 Modelos para la obtención del HCN en la Tierra primitiva

Desde las primeras simulaciones prebióticas experimentales (ver tabla II), en las cuales se han utilizado descargas eléctricas y luz ultravioleta, comúnmente se han reportado en términos de la producción del carbono, basado en el carbono inicial suministrado al sistema. Esto también implica cuantificar la entrada de energía al sistema, para conocer la máxima eficiencia en la producción de biomoléculas (Stribling y Miller, 1987). Las tablas III y IV muestran diferentes experimentos que han venido realizando

diversos autores para cuantificar la producción de HCN en la Tierra primitiva bajo condiciones experimentales.

Tabla II. Síntesis gaseosa de cianocompuestos (Tomado de Ferris y Hagan, 1984).

Mezcla	Fuente de energía	Productos formados
CH ₄ +NH ₃ +H ₂ +H ₂ O	Descarga tipo chispa	HCN
CH ₄ +N ₂	Descarga tipo chispa	HCN, HC≡ C-CN
CO+N ₂ +H ₂	Descarga tipo chispa	HCN
CO ₂ +N ₂ +H ₂	Descarga tipo chispa	HCN
N ₂ +C ₂ H ₂	Descarga tipo chispa	HCN, NC-CN
CH ₄ +NH ₃	Descarga eléctrica	HCN
CH ₄ +N ₂	Onda de choque	HCN
CH ₄ +NH ₃ +H ₂ +H ₂ O	Bombardeo de e-	HCN
CH ₄ +NH ₃	UV	HCN
CO+NH ₃	UV	NH ₄ CNO, HCN
CH ₄ +NH ₃	Calor (1200°C)	HCN

Tabla III. Experimentos que se han realizado para la síntesis de HCN (Stribling y Miller, 1987; Borucki *et al.*, 1988).

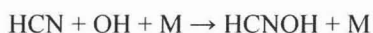
Mezcla	Producción de HCN (nmoles J ⁻¹)	Tipo de energía	Autores
H ₂ + CO	1~5	Chispa	Stribling & Miller, 1987
H ₂ + CO ₂	0.1~0.4	Chispa	Stribling & Miller, 1987
CH ₄ + N ₂	27	Descarga eléctrica	Toupance <i>et al.</i> , 1975
CH ₄ + NH ₃	26	Radio frecuencia	Capezuto <i>et al.</i> , 1973
CH ₄ + NH ₃	4.7 ~ 96	Descarga eléctrica	Briner and Baerfuss, 1919
CH ₄ + N ₂	49 ~ 361	Descarga eléctrica	Briner <i>et al.</i> , 1938
CO + N ₂ + H ₂	49 ~ 361	Descarga eléctrica	Briner and Hofer, 1940
N ₂ + H ₂ O + CH ₄	530	Onda de choque	Chemaides and Walter, 1981
N ₂ + H ₂ O + CO	0.153	Onda de choque	Chemaides and Walter, 1981
N ₂ + H ₂ O + CO ₂	0.00042	Onda de choque	Chemaides and Walter, 1981
CH ₄ + N ₂	31	Láser (relámpagos)	Borucki <i>et al.</i> , 1988

Tabla IV. Experimentos que se han realizado para la síntesis de HCN (Stribling y Miller, 1987; Borucki *et al.*, 1988).

Mezcla	Producción de HCN (moléculas J ⁻¹)	Tipo de energía	Autores
CH ₄ + N ₂	7 x 10 ¹⁵	Láser (relámpagos)	Borucki <i>et al.</i> , 1988
CH ₄ + N ₂	1 x 10 ¹⁶	Descarga eléctrica	Thompson, 1987
Hidrocarburos+N ₂ +Ar	2 x 10 ⁷	Onda de choque	Rao <i>et al.</i> , 1967

Zahnle K., usó en 1986 un modelo numérico para la fotoquímica del CH₄ y el HCN. El autor propone que la atmósfera primitiva terrestre pudo haber sido un ambiente favorable para la producción de HCN a partir del CH₄, y debido a su estabilidad, el transporte del HCN desde la atmósfera hacia el océano pudo haber sido eficiente. Además en un sentido más general, tanto el HCN como el amoníaco, son interesantes como una fuente de nitrógeno fijado, bioquímicamente aprovechable.

Por otra parte, Ciceron y Zellner (1983) llevaron a cabo un inventario de reacciones en fase gaseosa termodinámicamente probables y no probables concluyendo que la única reacción posible es la que contiene el radical hidroxilo y es dependiente de la presión:



Stribling y Miller (1987) publicaron una tasa de producción del HCN de 100 nmoles cm⁻² año⁻¹, mientras que la tasa experimental de hidrólisis en el océano primitivo fue calculado de 4 x 10⁻⁶ M a un pH de 8 y 0°C. Para la concentración de aminoácidos fue de 3 x 10⁻⁴ M que fue estimada de la tasa de producción del HCN y la tasa de descomposición de los aminoácidos al pasar a través de los vientos submarinos.

2.3.4 Importancia de la fijación del nitrógeno vía óxido de nitrógeno (NO_x) en la atmósfera de la Tierra primitiva

El primer modelo para la producción de óxido de nitrógeno (NO_x) mediante relámpagos fue propuesto por Tuck (1976)⁵. Chameides *et al.*, (Chameides, 1979 Chameides *et al.*, 1977)⁶ lo elaboraron con mayor detalle tomando en cuenta la teoría analítica de las ondas de choque desarrollada por Lin (1954)⁷. De acuerdo a estos modelos, mucha de la energía de la descarga es instantáneamente disipada por la onda de choque en forma de calor y energía mecánica. Como la onda se mueve hacia fuera, el aire circundante es calentado a temperaturas que alcanzan los 30, 000 K en la vecindad inmediata del canal de descarga (Navarro-González *et al.*, 2001). La tabla V muestra las cuantificaciones de la producción de NO obtenidas mediante simulaciones en el laboratorio:

Tabla V. Muestra el tipo de mezcla y la producción de NO en simulaciones de laboratorio (Navarro-González *et al.*, 1998).

Mezcla	Producción de NO (moléculas J ⁻¹)	Tipo de energía	Autores
H ₂ O+CO ₂ +N ₂ +CO+H ₂	1 x 10 ¹⁶	Microondas	Navarro-González <i>et al.</i> , 1998
Aire	(3 ± 2) x 10 ^{14*}	Laser	Navarro-González <i>et al.</i> , 2001
Aire	(1.5 ± 0.5) x 10 ^{17**}	Laser	Navarro-González <i>et al.</i> , 2001

* Producción de NO por choque térmico.

** Producción de NO en el canal caliente del relámpago.

⁵ Ver referencias dentro de Navarro-González *et al.*, 2001.

⁶ *Idem.*

⁷ *Idem.*

Navarro-González y col., (2001) quienes han llevado a cabo simulaciones experimentales sobre la fijación del nitrógeno por relámpagos en la Tierra primitiva en el período Hadeano (4.5-3.8 Ga) y el Arqueano (3.8-2.5 Ga), han publicado que en el momento en que surgió la fijación biológica del nitrógeno⁸ (véase apéndice I) éste excedió el suministro de las fuentes abióticas, sin embargo aún no está claro todo el proceso. Sus resultados indican un posible decremento del CO₂ atmosférico en el período Arqueano en dos órdenes de magnitud hace 2.2 Ga. Después de este período aumentó la concentración de oxígeno (o metano) iniciado posiblemente por otras fuentes abióticas del nitrógeno. Aunque probablemente la reducción fue temporal (tal vez solo unos 100 Ma o menos), esto fue suficiente como para causar una crisis ecológica que conllevó al desarrollo de la fijación biológica del nitrógeno.

La producción abiótica del N₂ tuvo que haber aumentado antes que la del O₂, debido a la formación de HCN a partir del CH₄ por bacterias metanogénicas. Los modelos del efecto invernadero sugieren que los niveles de metano incrementaron mientras que los niveles de CO₂ disminuyeron y posiblemente llegó a ser el gas invernadero dominante con una razón de mezcla de 10⁻³. Los modelos fotoquímicos sugieren que la formación de HCN tuvo lugar significativamente cuando la tasa de metano excedió los 10⁻⁵ para una atmósfera con 100 veces los niveles actuales de CO₂ (figura 2.3). Los modelos climatológicos sugieren que esto solo pasó cuando la tasa de CO₂ cayó por debajo de 0.1. Por lo que la crisis del nitrógeno pudo haber ocurrido cuando la tasa de CO₂ fue de $0.1 \leq x_{\text{CO}_2} \leq 0.2$ (Navarro-González et al., 2001).

Las reacciones tipo relámpago en atmósferas simuladas de la Tierra primitiva generan nitrilos por medio de la descomposición térmica y/o reacciones vía impacto electrónico. Los nitrilos⁹ son compuestos orgánicos nitrogenados, es decir, este tipo de irradiación son una fuente abiótica de fijación del nitrógeno molecular (N₂), generando compuestos como cianuro de hidrógeno (HCN), cianógeno (C₂N₂), cianoacetileno (HC₃N), etc (de la Rosa, 2001).

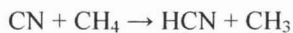
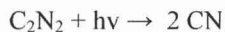
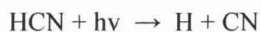
Dentro del canal del relámpago las moléculas sufren principalmente reacciones de descomposición térmica y vía impacto electrónico, lo que produce iones y radicales. Fuera del canal del relámpago, las moléculas sufren solo reacciones de excitación ya que el plasma se enfría y emite fotones en el ultravioleta que se propaga en la atmósfera circundante (de la Rosa, 2001). Los posibles mecanismos para la formación del HCN son los siguientes:

⁸ Hasta antes de este estudio se pensaba que la fijación del nitrógeno se llevaba a cabo de forma abiótica como óxido nítrico formado durante la descarga de los relámpagos.

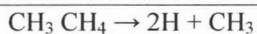
⁹ Algunas veces se nombran a los nitrilos como *cianuros* o *ciano-compuestos*, generalmente reciben el nombre de los ácidos que generan por hidrólisis. Se nombran cambiando la terminación *ico* del nombre común del ácido por *nitrilo*; por eufonía, normalmente se incerta una "o" entre la raíz y la terminación (por ejemplo: acetónitrilo). En el sistema IUPAC se nombran agregando nitrilo al nombre del hidrocarburo del cual derivan (por ejemplo: etanonitrilo).



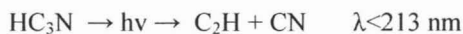
Los procesos de excitación descomponen a los compuestos nitrogenados generando radicales cianuro (CN) reactivos los cuales pueden reaccionar con otras moléculas o radicales generando nuevos compuestos nitrogenados, como se muestra a continuación (Borucki *et al.*, 1984).



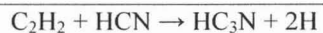
reacción neta



Las formas posibles para poder reaccionar son:



El cianuro de hidrógeno también puede reaccionar con radicales de hidrocarburos generando diferentes compuestos nitrogenados como el cianoacetileno HC_3N (Borucki *et al.*, 1982).



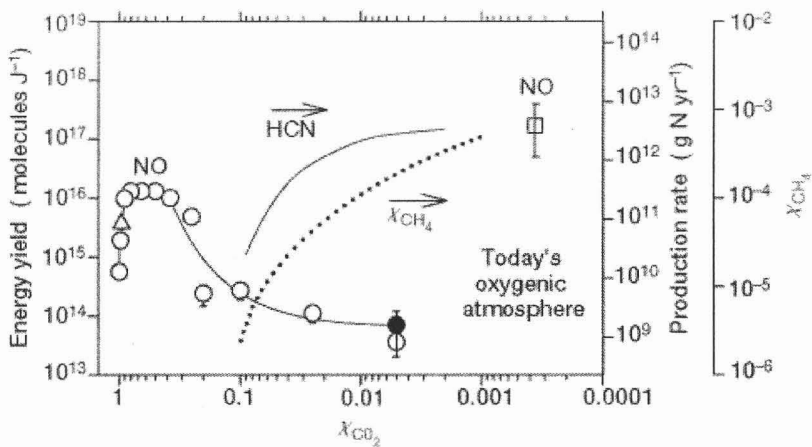


Figura 2.3 Variación del NO en función del CO₂ en atmósferas de la Tierra primitiva mediante simulación de relámpagos. Las atmósferas están compuestas de CO₂-N₂ a 1 bar. Datos: en condición anhídrido (círculos blancos) e hidratado (círculos negros). Todas las muestras irradiadas a 20°C de 5 a 30 mins. Como punto de comparación se presentan los resultados obtenidos de los relámpagos actuales en Venus (triángulo) y terrestres (cuadrado). También se muestra la posible producción de HCN basado en el mecanismo de Zahnle para mezclas de metano (línea punteada) necesaria para compensar el CO₂ reducido y mantener una temperatura superficial constante de 288.15 K (nivel actual) (Navarro-González, *et al.*, 2001).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de la atmósfera de la Tierra primitiva

Para la simulación de la atmósfera primitiva de la Tierra, se usó dióxido de carbono (CO_2) (99.999%), monóxido de carbono (CO) (99.99%), nitrógeno molecular (N_2) (99.99%) e hidrógeno (H_2) (99.999%) de alta pureza en diversas concentraciones según el tipo de atmósfera. Estos gases fueron adquiridos de la compañía Praxair. Los tanques se encuentran separados del laboratorio principal, en dos cuartos diseñados especialmente para su ubicación, uno para gases tóxicos y otro para gases no tóxicos. Cada tanque está conectado a un regulador de dos etapas que además tiene un filtro de línea (para partículas menores a $2\ \mu\text{m}$) el cual a su vez se conecta a la tubería de acero inoxidable por medio de la cual fluye el gas hacia el sistema de mezclado donde se prepara la atmósfera simulada de la Tierra primitiva. Al final de la tubería, existe una válvula restrictora de flujo para cada línea, que impide el retroceso del gas hacia los tanques.

Dicha atmósfera fue preparada utilizando una mezcladora Linde FM-4660 la cual esta equipada con un medidor de temperatura Omega DP-350, un medidor de vacío Combitron CM 351 y un medidor de temperatura Omega DP-80. Además consta de ocho canales electrónicos los cuales controlan y miden el flujo másico de gas por medio de conductividad térmica (cada canal es utilizado para un gas específico y está conectado por medio de la tubería de acero con el tanque respectivo, con un flujo máximo por canal de 20 ml/min y un mínimo de 2 ml/min).

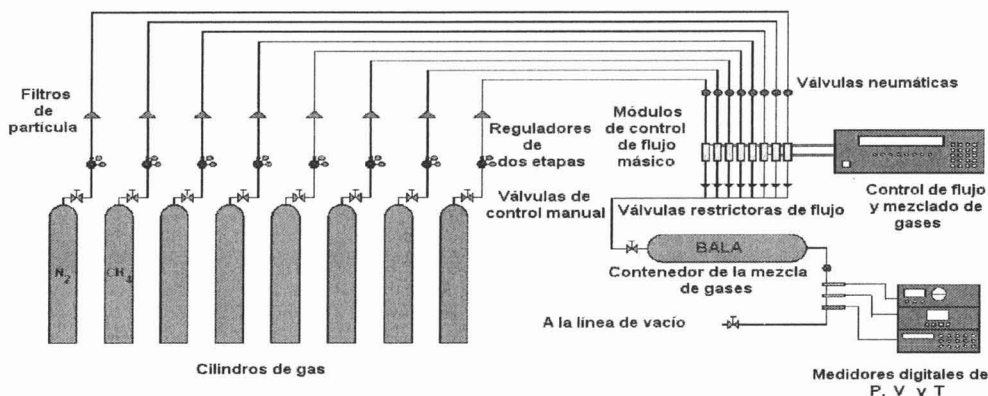


Fig. 3.1 Esquema del sistema de mezclado y almacenamiento de la atmósfera simulada de la Tierra primitiva.

La mezcla de gases es almacenada en una bala (a la cual previamente se le hace un vacío de 8.6×10^{-3} mbar) o cilindro de acero inoxidable de 4 litros de capacidad en donde se expande y

termina de mezclarse hasta el momento de su uso (figura 3.1). Posteriormente se deja que termine de mezclarse por completo durante 24 horas.

La bala se conecta a la línea de vacío a través 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 la bala (conectado al medidor de presión Omega DP-350). Posteriormente la tubería se une a dos válvulas de flujo milimétrico Nupro 55-4BMG y Nupro SS-4BMRG; que sirven para controlar manualmente el flujo de gas de la bala a la línea de vacío. El gas fluye después a través de una válvula de liberación que opera a 1053 mbar (arriba de esta presión se cierran las válvulas neumáticas y detienen el flujo de los gases evitando con esto la posible ruptura de la línea de vacío, lo que podría ocasionar un accidente).

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 hasta 9.9×10^{-4} mbar. El segundo es un detector de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813 con una reproducibilidad de 0.1%) que detecta presiones de 1 mbar a 200 mbar. La presión es leída a través de un medidor de presión COMBITRON CM 351 que tiene un sistema Leybold para hacer una medición continua de vacío controlado por un microprocesador, el intervalo en el que opera es de 9.9×10^{-4} a 1053 mbar. En la línea de vacío existen llaves plásticas para alto vacío las cuales están compuestas por tres empaques (o-ring), dichas llaves permiten el llenado y evacuación del reactor utilizado ya que la línea se encuentra conectada a una bomba de vacío por medio de una manguera metálica, como se ilustra en la figura 3.2.

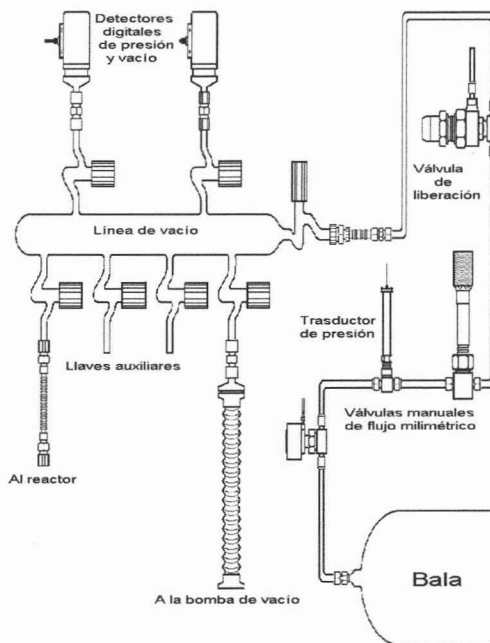


Figura 3.2 Esquema de la línea de vacío

La bomba de vacío es de aspas rotatorias (serie B modelo DUO 008B de Balzers Vaccum Components). Tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de $11.1\text{m}^3/\text{h}$ y que proporciona una presión de vacío menor a 2×10^{-3} mbar.

3.2 Sistema de irradiación

Los reactores que se utilizaron fueron matraces esféricos de vidrio Pyrex, de aproximadamente 1 litro de capacidad (figura 3.3), a los cuales se les adapta una llave de teflón para alto vacío compuestas por tres empaques (o-ring), la cual permite la conexión del reactor con la línea de vacío o el sistema acoplado de análisis. Cada reactor es evacuado en la línea de vacío a 8.3×10^{-3} mbar antes de ser llenado, con la presión requerida de las mezclas gaseosas simuladoras de la atmósfera primitiva de la Tierra. Posteriormente el reactor es colocado en la mesa óptica para ser irradiado, como la muestra la figura 3.3.

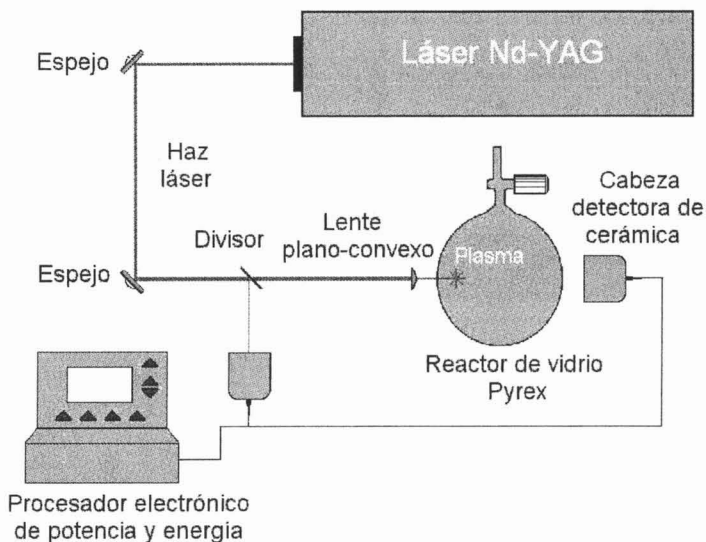


Figura 3.3 Esquema del sistema experimental utilizado para realizar las irradiaciones de tipo relámpago de las atmósferas de la Tierra primitiva

El instrumento de irradiación es un láser de estado sólido de Nd-YAG (neodimio-irio, aluminio, granate) (Surelite 11-10 Continuum), de energía láser pulsada de 7 ns de duración y longitud de onda de 1.06 nm. Este tipo de láser permite variar diferentes parámetros de irradiación como son la energía de pulso de 0 a 600 mJ, la frecuencia de pulso 1 a 10 Hz, la potencia de pulso 1 a 5 Watts y el tiempo de irradiación. Este láser produce un plasma de corta duración, altas temperaturas y elevadas presiones al contacto con la atmósfera circundante, que simula el proceso más energético del golpe de retorno del relámpago

El detector de energía y potencia (Scientech 365), consiste de un calorímetro cuya resistencia es de 42.286 ohms calibrado a 25°C, con cabezas detectoras de cerámica. El haz del láser es dirigido por espejos planos hacia el reactor. Para realizar la determinación de la energía del haz, una fracción de luz es desviada por un divisor hacia la primera cabeza detectora (figura 3.3). El resto del haz es enfocado por el lente plano-convexo (5 cm de distancia focal) hacia el reactor donde se produce el plasma, a 5 cm del reactor se encuentra una segunda cabeza detectora por medio de la cual se mide la cantidad de energía del haz que no es utilizada. La energía disipada (E_d) dentro del reactor es determinada por medio de la diferencia entre la energía detectada por ambas cabezas como se ilustra en la figura 3.3 (de la Rosa, 2001)

3.3 Experimentos realizados con la atmósfera de la Tierra primitiva

Los experimentos realizados con la atmósfera de la Tierra primitiva se efectuaron variando dos parámetros a) el tiempo de exposición de la muestra a la irradiación y b) las concentraciones de los gases componentes de la mezcla: dióxido de carbono (CO_2) y monóxido de carbono (CO). El nitrógeno (N_2) y el hidrógeno (H_2) en todas las mezclas fueron siempre constantes del 20% y 5%, respectivamente.

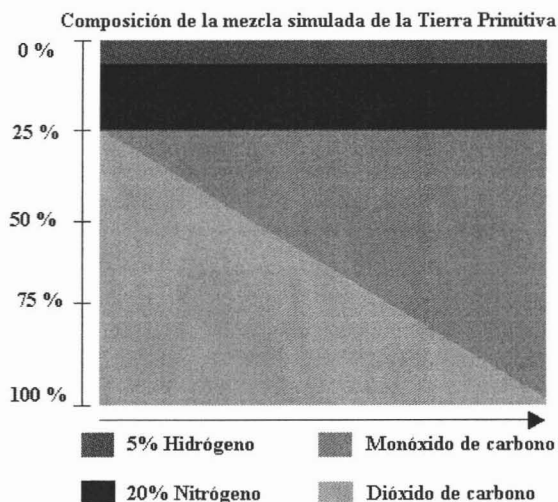


Figura 3.4 Esquema que representa la composición utilizada para la simulación de la atmósfera de la Tierra primitiva

3.4 Análisis cualitativo y cuantitativo

Para todas las atmósferas simuladas de la Tierra primitiva que se prepararon en el laboratorio ($\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2$), una vez que fueron sometidas a relámpagos simulados

por medio del láser se procedió inmediatamente a analizarlos. Los análisis se realizaron utilizando dos técnicas distintas acopladas: cromatografía de gases y espectrometría de masas (figura 3.5).

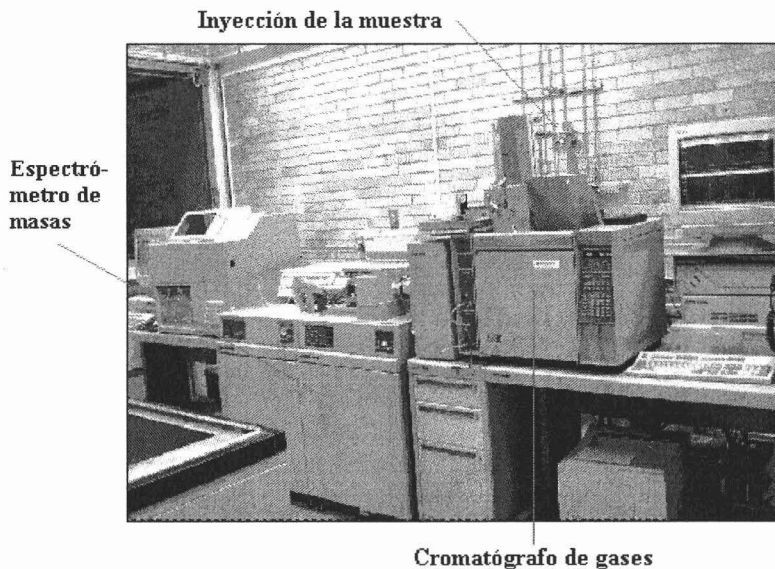


Figura 3.5 Sistema de acoplado de análisis de gases que consta de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas y un espectrofotómetro de infrarrojo como detectores.

La cromatografía se realizó en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard serie 5890. El cual consta de un sistema de inyección de gases automático de 6 puertos que está unido a un circuito de inyección de 2 ml, con un divisor de flujo. La columna es una PoraPLOT Q capilar de sílice fundida de 25 metros de longitud por 0.32 mm de diámetro interno y un grosor de película de 5 μm (copolimero de estirenodivinilbenceno). La separación se realiza mediante un programa de temperatura establecido como sigue: isoterma a 30°C por 4 minutos, una rampa de 13°C por minuto hasta 240°C y luego isoterma a 240°C hasta completar un tiempo de análisis de 26 min (Navarro-González et al., 1998). Como gas acarreador se utilizó el helio (He) grado cromatográfico (5-0) a un flujo de 2mL/min. Se utiliza este gas debido a que presenta una alta pureza, es inerte, tiene una baja viscosidad, bajo peso molecular, bajo coeficiente de difusión y sobre todo un alto potencial de ionización (de la Rosa, 2001).

El espectrómetro de masas es de tipo cuadrupolo Hewlett Packard 5989B operado en el modo de impacto electrónico a 70 eV, con un intervalo espectral de 10 a 100 m/z y una resolución de 1 uma. La identificación de los compuestos se realiza en modo de barrido de masas (SCAN) a partir de la comparación de los espectros de masas obtenidos contra

espectros contenidos en la biblioteca electrónica Wiley 138 (comparando los patrones de fragmentación) (ver figura 3.6 y 3.7).

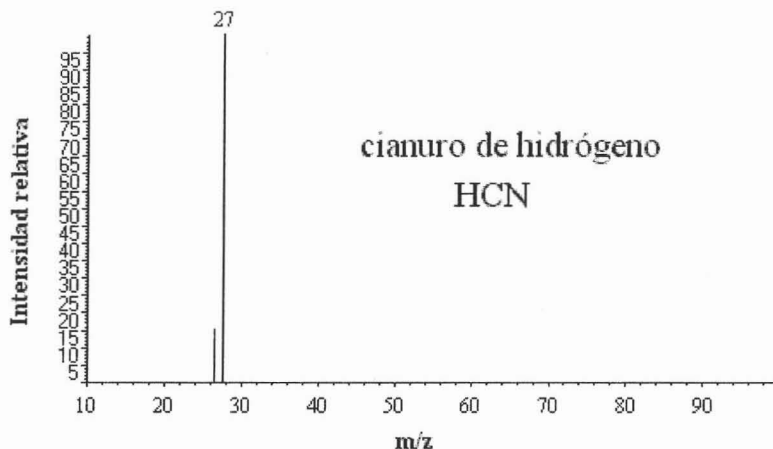


Figura 3.6 Espectro de masa para el cianuro de hidrógeno (HCN) producidos en la atmósfera simulada. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM ($m/z = \text{masa} / \text{carga}$).

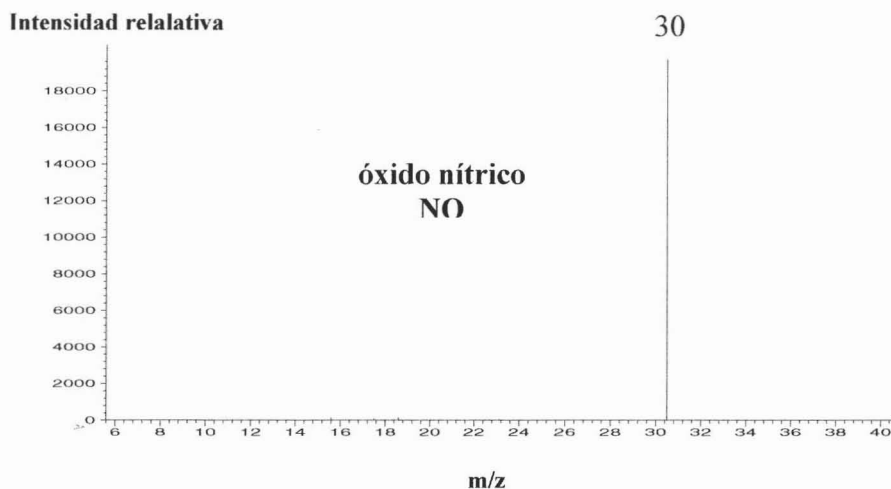


Figura 3.7 Espectro de masa para el óxido nítrico (NO) producidos en la atmósfera simulada. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM ($m/z = \text{masa} / \text{carga}$).

Además, se verifica por medio de mecanismos de fragmentación que la estructura propuesta pueda producir los iones mayoritarios ($m/z = \text{masa} / \text{carga}$) que producen, señal en el espectro de masas del compuesto en cuestión (de la Rosa, 2001). Para una visión más general del método usado en el laboratorio obsérvese la figura 3.8.

Láser de estado sólido Nd-YAG
(Neodimio-itrio, aluminio, granate)

Energía láser pulsada: 7 ns (duración)
Longitud de onda: 1.06 nm
Energía de pulso: 300 mJ
Frecuencia de pulso: 10 Hz.
Potencia de pulso: 1-5 W

Mezcla: CO₂ + CO + N₂ + H₂

CO₂: 0 ~ 75% (variable)
CO: 0 ~ 75% (variable)
N₂: 20% (constante)
H₂: 5% (constante)
Temperatura: 293 K
Volumen: 1.08 L
Presión: 1 bar
Tiempo de irradiación: variable

GENERACIÓN DE COMPUESTOS



PLASMA

Plasma de corta duración
Alta temperatura
Alta presión
(Simula el fenómeno que ocurre dentro del canal del relámpago)

SEPARACIÓN E IDENTIFICACIÓN

Cromatógrafo de gases
Columna: poraPLOT Q (25m x 0.32mm)
Gas acarreador: Helio

- Alta pureza
- Baja viscosidad
- Inerte
- Bajo peso molecular
- Bajo coeficiente de difusión
- Alto potencial de ionización

Tiempo de análisis: 26 minutos

Espectrómetro de masas
Modo: impacto electrónico a 70 eV,
Ionización Química
Forma: SCAN y SIM

Figura 3.8 Diagrama que muestra de forma sintetizada la metodología usada para la realización de nuestras simulaciones en el laboratorio.

Para aumentar la sensibilidad de los métodos analíticos, en la etapa de cuantificación se utilizó el modo de monitoreo selectivo de iones, que corresponden a 27 y 30 para el HCN y el NO, respectivamente (ver figura 3.9 y 3.10).

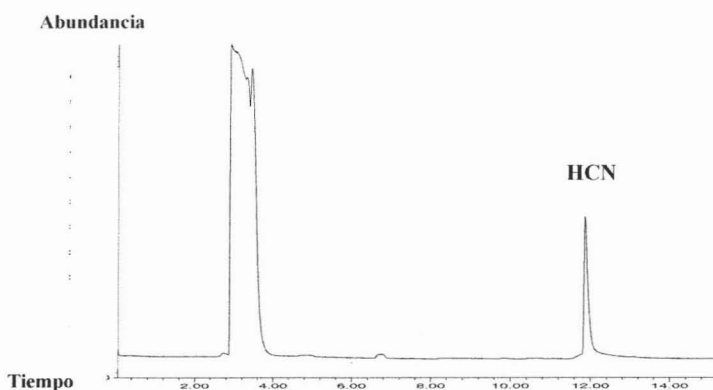


Figura 3.9 Atmósfera 75% CO, 0% CO₂, 20% N₂ y 5% H₂. A los 45 minutos de irradiación. Pico del HCN en el minuto 12 de retención. Método selectivo para el ión 27.

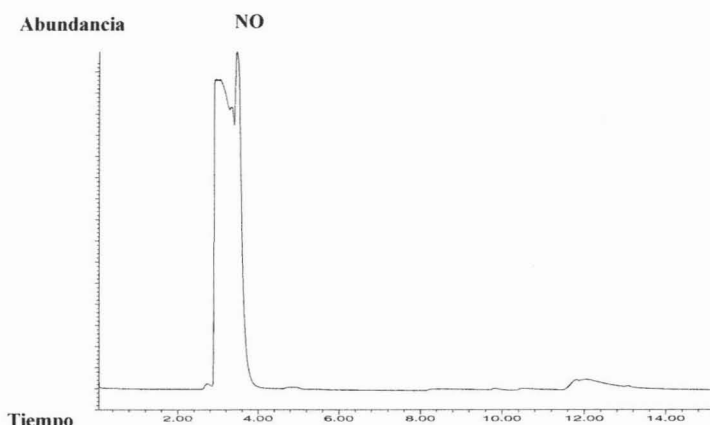


Figura 3.10 Atmósfera 75% CO, 0% CO₂, 20% N₂ y 5% H₂. A los 45 minutos de irradiación. Pico del NO en el minuto 4 de retención. Método de selección del ión 30.

Para la cuantificación del HCN y NO para la descarga de tipo relámpago se procedió de la siguiente manera:

1. Preparamos en el laboratorio estándares de concentración conocida a partir de una mezcla de óxido nítrico (4036 ppm) en nitrógeno (N₂). Éstos se inyectaron al cromatógrafo de gases a diferentes presiones (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 bar) por triplicado para realizar un análisis estadístico confiable.
2. Para calcular el número de moléculas producidas después de la irradiación se utilizó la ecuación general de los gases:

$$\text{Número de moléculas de NO, HCN} = (P_N \times V \times N_A) / (R \times T) \quad (1)$$

De donde:

P_N = presión parcial del NO (en mbar)

V = volumen de los reactores = 1.08 L reactor para la simulación del relámpago

N_A = número de Avogadro = 6.022045×10^{23}

R = constante de los gases ideales = $83.140115 \text{ L} \cdot \text{mbar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T = Temperatura a la cual se realizaron los experimentos = 293 K

- La gráfica de calibración correspondiente se muestra en la figura 3.11. A partir de la curva de calibración del NO se obtuvieron datos estadísticos que se muestran en la tabla VI. Debido a la dificultad para adquirir o sintetizar el HCN, suponemos que el sistema responde indistintamente a los compuestos aquí identificados (de la Rosa, 2001; Montoya, 2002).

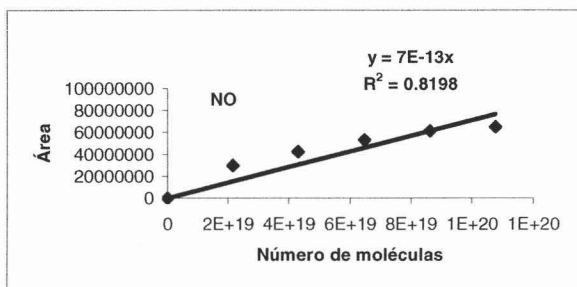


Figura 3.11 Curva de calibración para el NO, el ajuste lineal por mínimos cuadrados (para mayor detalle ver la tabla II).

Tabla VI. Datos estadísticos de la curva de calibración del óxido nítrico (NO).

Dato Estadístico	Valores
Pendiente	7.1×10^{-13}
Ordenada al origen	0
Coefficiente de correlación (R^2)	0.82
Nivel de confianza	95%
Grados de libertad (n-2)	4
Límite inferior de la pendiente (95%)	5.5×10^{-13}
Límite de confianza superior (95%)	8.8×10^{-13}
Límite de detección (moléculas)	4.5×10^{19}

- El número de moléculas de HCN y NO formadas se calculó utilizando el área bajo la curva de los cromatogramas de gases obtenidos y la pendiente de la recta de

calibración del NO. La ecuación de la recta de regresión obtenida mediante el método de mínimos cuadrados tiene la siguiente expresión algebraica:

$$M_x = Y - b / m \quad (2)$$

En donde:

M_x = compuesto gaseoso generado.

Y = valor del área tomado del cromatograma al tiempo de retención del compuesto X.

b = ordenada al origen de la curva de regresión correspondiente.

m = pendiente de la curva de regresión correspondiente (ver valores de la tabla II).

5. El valor de presión corresponde al valor de respuesta en el cromatógrafo de gases de cada compuesto X formado por los relámpagos a distintos tiempos de irradiación. Sustituyendo el valor de la presión de cada compuesto X en fase gaseosa en la ecuación general de los gases ideales obtenemos el número de moléculas del compuesto X formados en función del tiempo de irradiación. Graficando este número de moléculas respecto a la cantidad de energía total disipada en el sistema se obtienen gráficas de producción de las especies formadas. Para la determinación del número de moléculas por unidad de energía se procedió calculando la energía total disipada en el plasma, por lo que se utilizó la siguiente ecuación:

$$E_{TD} = E_p \times Fr \times T_i \quad (3)$$

Donde:

E_p = energía por pulso (300 mJ/pulso)

Fr = frecuencia del haz (10Hz)

T_i = tiempo de irradiación de la muestra.

6. De la región lineal de cada una de estas gráficas, se calcula la razón de producción de especies por unidad de energía y este valor es el que se utiliza para reportar los rendimientos en función de la energía. Para determinar la tasa de producción anual del HCN y NO se procedió como sigue:

$$\text{Producción anual (g año}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Núm. de moléculas J}^{-1} \times M}{N_A} [\text{Ed (J año}^{-1}\text{)}] \quad (4)$$

Donde:

M = masa molecular del componente.

$M_{\text{HCN}} = 27 \text{ g mol}^{-1}$

$M_{\text{NO}} = 30 \text{ g mol}^{-1}$

N_A = número de Avogadro = 6.022045×10^{23}

Ed = Tasa de disipación de la energía global $1 \times 10^{18} \text{ J año}^{-1}$ (Chyba y Sagan, 1991).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inmediatamente después de irradiar las muestras se inyectaron al sistema acoplado de análisis y, con la ayuda de la curva de calibración se determinó el número de moléculas por joule para el HCN y el NO que se produjeron dentro del reactor. Esto se realizó para cada una de las atmósferas simuladas de la Tierra primitiva (ver Tabla VII).

Tabla VII. Valores obtenidos del rendimiento energético del HCN y NO para las diferentes mezclas de CO₂-CO. Los rendimientos son las pendientes de las líneas ajustadas por mínimos cuadrados.

Mezcla (+20%N₂+5%H₂)	HCN (moléculas / joule)	NO (moléculas / joule)
75%CO	9.3x10 ¹⁴	4.5x10 ¹⁴
72.5%CO+2.5%CO ₂	1.7x10 ¹⁴	9.6x10 ¹⁴
70%CO+5%CO ₂	7.3x10 ¹³	1.8x10 ¹⁵
66%CO+9%CO ₂	7.6x10 ¹³	2.5x10 ¹⁵
56%CO+19%CO ₂	6.5x10 ¹³	5.8x10 ¹⁵
47%CO+28%CO ₂	5.0x10 ¹³	1.1x10 ¹⁶
37.5%CO+37.5%CO ₂	2.6x10 ¹³	1.4x10 ¹⁶
28%CO+47%CO ₂	9.4x10 ¹²	1.8x10 ¹⁶
19%CO+56%CO ₂	8.8x10 ¹²	1.7x10 ¹⁶
9%CO+66%CO ₂	8.0x10 ¹²	1.7x10 ¹⁶
75%CO ₂	1.6x10 ¹²	1.6x10 ¹⁶

A partir de estos datos se puede comparar la producción de HCN y NO en cada una de las mezclas simuladas de CO₂-CO, resultando ser mayor la producción de NO que de HCN en las distintas atmósferas simuladas.

De los resultados se puede observar que la atmósfera de 0%CO₂+75%CO es la que obtuvo la mayor producción de HCN seguido por la atmósfera de 28%CO+47%CO₂. Así, los datos de la tabla VII muestra que la producción de HCN oscila entre 1.6x10¹² y 9.3x10¹⁴ moléculas J⁻¹.

Las tasas de formación de moléculas obtenidas se convirtieron a gramos de átomos de nitrógeno por año, con el uso de cálculo de producción anual de relámpagos obtenido por Chyba y Sagan (1991) con lo que se obtuvieron los datos correspondientes para cada una de las atmósferas simuladas en el laboratorio (ver Tabla VIII).

Tabla VIII. Valores obtenidos del rendimiento global anual del HCN y NO para las diferentes mezclas de CO₂-CO.

Mezcla (+20%N ₂ +5%H ₂)	HCN (g N año ⁻¹)	NO (g N año ⁻¹)
75%CO	4.2×10^{10}	2.2×10^{10}
72.5%CO+2.5%CO ₂	7.6×10^9	4.8×10^{10}
70%CO+5%CO ₂	3.8×10^9	9.0×10^{10}
66%CO+9%CO ₂	3.4×10^9	1.2×10^{11}
56%CO+19%CO ₂	3.0×10^9	2.9×10^{11}
47%CO+28%CO ₂	2.2×10^9	5.5×10^{11}
37.5%CO+37.5%CO ₂	1.2×10^9	7.0×10^{11}
28%CO+47%CO ₂	4.2×10^8	9.0×10^{11}
19%CO+56%CO ₂	4.0×10^8	8.5×10^{11}
9%CO+66%CO ₂	3.6×10^8	8.5×10^{11}
75%CO ₂	7.1×10^7	8.0×10^{11}

Los valores de ambas tablas fueron graficados para poder observar la tendencia que estos datos presentan. La gráfica resultante se muestra en la figura 4.1

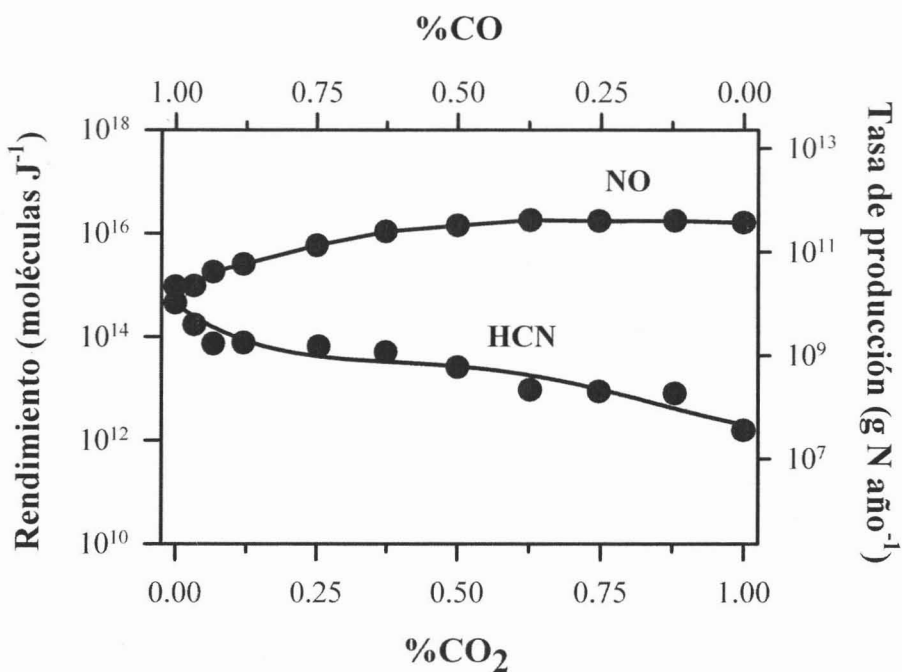
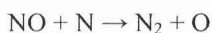


Figura 4.1 La gráfica muestra la producción de NO y de HCN en función del porcentaje de CO₂-CO de la atmósfera simulada de la Tierra primitiva.

1. Simulación de la atmósfera de la Tierra primitiva

Con base en datos teóricos y experimentales, se ha propuesto la presencia de altos niveles de CO₂, hasta niveles nulos de éste gas, en la atmósfera de la Tierra primitiva. Todo parece indicar que en algún momento del tiempo geológico de la Tierra, el CO₂ fue muy abundante, en el período de 4.5 ~ 4.4 Ga, lo que ayudó para contrarrestar la menor luminosidad del Sol joven, debido al degasamiento interno de la Tierra (Kasting, 1993 (a)(b)). A partir de 4.4 Ga y hasta los 3.4 Ga, comienza a producirse un decaimiento en la producción del CO₂, sin embargo, aún se mantenía en concentraciones relativamente altas (Kasting, 2004). Por otra parte, el CH₄ inicia su aparición en la atmósfera hace 3.8 ~ 3.7 Ga, momento paralelo a la aparición de las primeras formas de vida bacterianas, las metanógenas. Se sabe que éstas contribuyen en la producción de CH₄ hacia la atmósfera manteniendo niveles elevados de este gas, hasta que se da su decaimiento hace 2.3 Ga (Kasting, 2004). A partir del decremento del CH₄ en la atmósfera primitiva, toma acto de presencia el oxígeno hace 2.3 Ga. Este gas es producido por bacterias fotosintéticas, las cuales, lo liberaban a la atmósfera. Aunque el O₂ se empezó a producir hace 3.0 Ga, no fue si no hasta hace 2.3 Ga que comenzó a acumularse, incrementando sus niveles de concentración en la atmósfera primitiva de la Tierra (Kasting, 2004). Estas variaciones de concentración de CO₂ no se produjeron por mero azar, sino que fluctuaron en respuesta a determinadas variaciones de temperatura en la superficie. En el sistema de realimentación que se ha propuesto, el papel intermedio corresponde al ciclo geoquímica del carbonato-silicato, que da cuenta de alrededor de un 80% del CO₂ que se ha intercambiado entre la parte sólida de la Tierra y su atmósfera a lo largo de un periodo de tiempo superior a los 500, 000 años (Kasting *et al.*, 1988). Así, nuestros experimentos que simulan ciertas condiciones de la Tierra primitiva quedan situados entre el Hadeano y principios del Arqueano, que es cuando las concentraciones de metano y oxígeno eran seguramente nulas (ver la figura 4.2).

La presencia de N₂ en nuestra simulación de la atmósfera primitiva, es debido a la evidencia de la presencia de gases volcánicos. El amoníaco era fotoquímicamente dissociado en muy poco tiempo convirtiéndolo en nitrógeno molecular, el cual, es la forma más estable en la atmósfera. La producción de nitrógeno atómico ionosférico por UV es, por mucho, la fuente más importante de nitrógeno reactivo. Estos átomos de nitrógeno debieron ser transportados a la estratósfera donde pudieron ser convertidos en moléculas de HCN. El flujo descendente de especies de nitrógeno activo de la termósfera a la estratósfera requiere metano, lo cual, no era posible. En ausencia de metano el nitrógeno atómico es convertido en nitrógeno molecular vía producción de óxido nítrico dado por la reacción:



El CO parece haber estado presente en los gases volcánicos, dependiendo del estado de oxidación del manto de la Tierra. En presencia de CO, el H₂ reacciona con éste produciendo CH₄ y H₂O, pero el metano no duró mucho tiempo en la atmósfera debido a que es rápidamente fotodisociado por la acción de la luz UV. Otras fuentes importantes que aportaron CO a la atmósfera primitiva fueron los cometas, los asteroides carbonáceos y la

reducción del CO₂ a CO, ejercido por impactos de condritas en hierro metálico caliente. Sin embargo, una atmósfera de CO no dura mucho tiempo debido a su gran inestabilidad (Walker, 1977; Kasting *et. al.*, 1983; Kiehl y Dickinson, 1987; Sagan y Mullen, 1972; Chyba y Sagan, 1997).

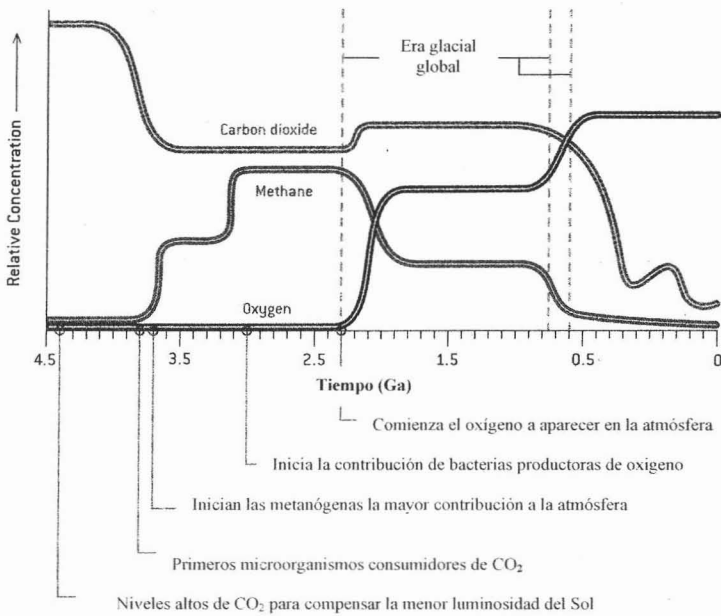


Figura 4.2 Gráfica que muestra las diferentes concentraciones relativas del dióxido de carbono, metano y oxígeno a lo largo de la historia de la Tierra (Kasting, 2004).

2. Fuente de energía: los relámpagos

Es muy probable que en estas condiciones de la atmósfera se hayan producido relámpagos, tanto de tormenta como volcánicos, como lo señalan pruebas de rocas máficas y ultramáficas que equivalen a más del 50% de las rocas depositadas durante el Arqueano, lo que da fuerte evidencia de gran actividad volcánica explosiva, basado en los volátiles presentes, por lo que seguramente se generaban dentro de las plumas volcánicas relámpagos con mucha frecuencia, más de los que se originan actualmente (Navarro-González *et al.*, 1996). Al mismo tiempo, suponemos que la cantidad de relámpagos de tormenta que se generan actualmente (45, 000 tormentas diariamente) no ha variado desde entonces en la Tierra.

3. Simulación de relámpagos por láser

Los plasmas inducidos por láser son un buen simulador de relámpagos de tormenta, ya que produce plasmas calientes en los cuales la presión y la temperatura llegan a ser del orden de 25 atm y 20, 000 K (Sobral *et al.*, 2000) por lo que mantiene las propiedades termodinámicas similares a las de la columna de descarga de un golpe de retorno (Borucki *et al.*, 1988).

4. Evaluación de la atmósfera para la formación del HCN

Se ha estimado previamente desde el punto de vista termodinámico diferentes tipos de atmósferas para la Tierra primitiva con el fin de evaluar la formación del HCN a partir de estas diferentes mezclas:

<i>Atmósfera-Reacción</i>	<i>ΔH_f (kJ/mol)</i>
$2 \text{ CH}_4 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{ HCN} + 3 \text{ H}_2$	+419.2
$2 \text{ CO} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ HCN} + 1.5 \text{ O}_2$	+733.2
$2 \text{ CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ HCN} + \frac{1}{4} \text{ O}_2$	+1299.1

Estas reacciones nos indican que son todas posibles, siempre y cuando se les suministre energía al sistema (reacción endotérmica). De igual forma los valores de ΔH_f muestran que para romper la molécula de nitrógeno se requiere 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 ΔH_f para una reacción endotérmica hace que la constante de equilibrio aumente al hacerlo la temperatura y, por consiguiente, el punto de equilibrio se desplaza, de manera que se forma una mayor cantidad de producto y por tanto, permanece una menor cantidad de reactivos (principio de LeChatelier).

La constante de equilibrio para la descomposición de la molécula de nitrógeno señala que se lleva a cabo arriba de los 10, 000 K, debido a la gran estabilidad del triple enlace, por lo que esta temperatura se alcanzó en nuestros experimentos mediante la simulación láser.

5. Obtención de cianuro de hidrógeno

En 1967, con el uso de ondas de choque en una mezcla de hidrocarburos, nitrógeno y argón, Roe y colaboradores registran 2×10^7 moléculas J^{-1} . Un modelo termoquímico-dinámico propuesto por Chameides y Walker (1981) señalan un rendimiento de HCN por relámpagos de 10^{17} moléculas J^{-1} . Thompson (1987) publica para una mezcla de CH_4 y N_2 un rendimiento de 1×10^{16} moléculas J^{-1} . En tanto, Borucki *et al.*, (1988) en una mezcla igual, la tienen de 7×10^{15} moléculas J^{-1} .

Nuestros resultados obtenidos muestran un rendimiento de 9.3×10^{14} moléculas J^{-1} de HCN para la mezcla de $75\%CO+20\%N_2+5\%H_2$, mientras que para la mezcla de $75\%CO_2+20\%N_2+5\%H_2$ el rendimiento fue de 1.6×10^{12} moléculas J^{-1} . Este valor se coloca muy por encima del reportado por Roe y cols., casi el doble. En tanto que si lo comparamos con los publicados por Chameides y Walker, Thompson y Borucki, el rendimiento obtenido por nosotros queda por debajo de éstos, posiblemente debido a que ellos partieron de una atmósfera de metano, mientras que nosotros partimos de una atmósfera de CO-CO₂. Nuestros datos oscilan entre 10^{12} y 10^{14} moléculas J^{-1} de HCN. Estos son valores bastante considerables, y nada despreciables, para la formación de HCN en la atmósfera de la Tierra primitiva.

El rendimiento global del HCN en nuestros experimentos resultó ser de 4.2×10^{10} g año⁻¹. Compárese este valor con el proporcionado por los cometas, de 10^7 g año⁻¹. Lo que nos indica una mayor contribución de HCN a la atmósfera primitiva, lo que a su vez llevaría a una química prebiótica terrestre, sumada a la contribución extraterrestre que fue de menor proporción (véase la tabla IX para comparar).

Tabla IX. Órdenes de magnitud estimadas de la Tasa de Fijación de Nitrógeno en la Tierra primitiva (Navarro-González, et al., 1998).

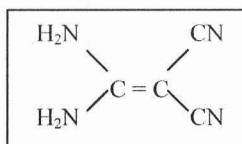
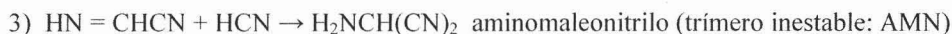
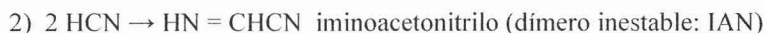
Fuente	Especies químicas	Proporción (g año ⁻¹)
Exógena:		
Cometas	HCN/NH ₃ ≈ 1 N-orgánicos	10^7 10^6
Partículas de polvo interplanetarias	N-orgánicos	10^{10}
Endógena:		
Rayos cósmicos	NO	$10^9 - 10^{10}$
Plumas de post-impacto	NO	10^{12}
Relámpagos de tormenta	NO	10^{12}
Luz UV ($\lambda < 200$ nm)	Átomos de N	$\geq 10^{13} - 10^{14}$
Relámpagos volcánicos	NO	$10^{12} - 10^{13}$

6. Química prebiótica a partir de HCN

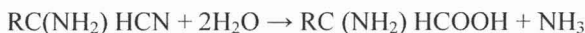
El cianuro de hidrógeno se produciría en la atmósfera primitiva y mediante la lluvia éste sería fácilmente transportado hacia el océano. El cianuro de hidrógeno en medio acuoso (ahora llamado ácido cianhídrico) pudo haber sufrido dos procesos distintos: oligomerización y hidrólisis. Ya se ha demostrado que soluciones diluidas (0.1 M) de HCN se condensan para formar oligómeros a un pH de 9.2.

Procesos de oligomerización del HCN

1) HCN (monómero estable)



Los procesos de oligomerización tienen un mayor interés biológico debido a que producen una gran variedad de biomoléculas, entre las cuales se encuentran moléculas tan complejas como los derivados de maleonitrilos, aminoácidos, purinas, urea, imidazoles, porfirinas, pirimidinas, etc. De esta manera, a partir del tetramero estable DAMN se forman macromoléculas por medio de reacciones posteriores aunque no se conoce con precisión la formación de ellas a partir del DAMN. Sin embargo este puede oxidarse a diiminosuccinitrilo (DISN), el cual es una especie muy reactiva que por hidrólisis produce ácido oxálico y HCN, y en presencia de amoníaco produce urea y ácido oxálico:



La hidrólisis de estos oligómeros produce 4,5-dihidroxipirimidina, 5-hidroxiuracil, adenina, 4-aminoimidazol-5-carboxamida y aminoácidos. Por lo que este tipo de resultados aunados a otros previos, demuestran que las tres clases principales de biomoléculas que contienen en su estructura nitrógeno (purinas, pirimidinas y aminoácidos) se han originado a partir del HCN en la Tierra primitiva. Así, el ácido orótico y el 4-aminoimidazol-5-carboxamida manifiestan que las formas biosintéticas contemporáneas para los nucleótidos debieron haber evolucionado de los compuestos liberados en la hidrólisis de los oligómeros del HCN (Ferris, *et al.*, 1978). La figura 4.3 muestra de forma sintética las macromoléculas que se podrían formar a partir del HCN bajo las condiciones prevalecientes de la Tierra primitiva.

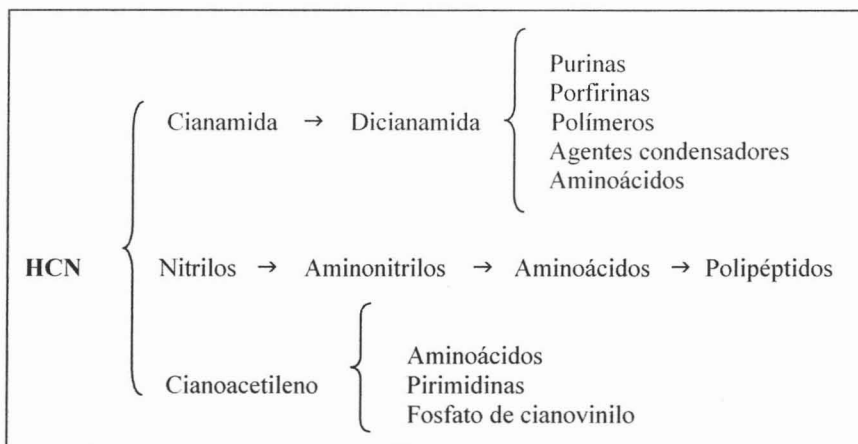


Figura 4.3 Macromoléculas que se pueden obtener a partir de la molécula de HCN por polimerización y/o oligomerización (Lazcano, 1983).

7. Obtención de óxido nítrico

Con respecto al NO, estudios previos realizados por Navarro-González *et al.*, (1998) publican para una atmósfera de H₂O, CO₂, N₂, CO y H₂ un rendimiento de 1×10^{16} moléculas J⁻¹. En simulaciones hechas en aire, obtenidas por los mismos autores lo publican de $10^{14} \sim 10^{17}$ moléculas J⁻¹. Nuestros datos obtenidos señalan un rendimiento de 4.5×10^{14} moléculas J⁻¹ de NO, para una atmósfera de 75%CO+20%N₂+5%H₂. Mientras que para una atmósfera de 75%CO₂+20%N₂+5%H₂ el valor obtenido de NO es de 1.6×10^{16} moléculas J⁻¹. El intervalo de producción para el NO de nuestras simulaciones fue de 10^{14} a 10^{16} moléculas J⁻¹, valores muy semejantes a los obtenidos por Navarro-González *et al.* (1998).

La producción global de NO es de 5.4×10^{11} g año⁻¹. Este valor está muy cercano (10^{12} g año⁻¹) al que se propone que producirían los relámpagos volcánicos y plumas de post-impacto en la atmósfera de la Tierra primitiva, como fuente endógena de NO hace 4.0 Ga (Navarro-González *et al.*, 2001). De igual forma, es muy notable el hecho de que se produce más NO por relámpagos de tormenta en la Tierra primitiva (10^{11} g año⁻¹) que por otra fuente endógena como son los rayos cósmicos (10^{10} g año⁻¹). Las fuentes exógenas quedan por debajo del valor obtenido por nosotros, cometas (10^6 g año⁻¹) y partículas de polvo interplanetarias (10^{10} g año⁻¹). La única fuente que supera la producción de NO es la luz ultravioleta (10^{14}) (ver tabla IX).

El NO es una molécula altamente reactiva la cual ha sido usada en la síntesis de péptidos, por lo que pudo haber jugado un papel importante más activo en el origen y evolución de la vida.

8. Fijación abiótica del nitrógeno

Un aspecto relevante del NO es que en la atmósfera pudo haberse convertido en ácido nítrico y nitroso, al reaccionar con radicales hidroxilo provenientes de la fotólisis del agua. Y pudieron haberse liberado a la litósfera y hidrósfera como lluvia ácida (Navarro-González *et al.*, 1988).

Estos experimentos dan apoyo a la idea de la fijación abiótica del nitrógeno en la Tierra primitiva por los relámpagos, que posteriormente, al surgir las primeras formas de vida aprovecharían éstos este nitrógeno para reacciones metabólicas importantes para su sobrevivencia.

9. Relaciones de producción entre el CO₂, CO y el HCN, NO

En la figura 4.1 se puede observar el comportamiento que sigue en nuestros experimentos la producción de HCN. Se puede deducir de que a menor porcentaje de CO₂ y mayor porcentaje de CO se produce más HCN. Así mismo, se puede notar que a mayor porcentaje de CO₂ y a menor porcentaje de CO la producción de NO aumenta.

Analizando la figura 2.3, que corresponde a una mezcla de CO₂-N₂ (Navarro-González *et al.*, 2001) se observa que en esta última a menor cantidad de CO₂ y a medida que el CH₄ disminuye, la producción de NO va decreciendo. En tanto, que a menores cantidades relativas de CO₂ y al aumentar también el CH₄ la producción de HCN se ve favorecida.

Comparando nuestros datos con los obtenidos por Navarro-González *et al.*, se ve claramente que en ambos casos a medida que el porcentaje de CO₂ aumenta, lo hace también la producción de NO. Por otro lado, a medida que el CO₂ disminuye en la atmósfera primitiva, la producción de HCN aumenta. Por lo que nuestros datos apoyan los resultados obtenidos por Navarro-González *et al.*, (2001) en cuanto a la propuesta de la crisis del nitrógeno en la atmósfera primitiva, en algún momento debido a la baja de CO₂ atmosférico, tal vez hace 2.2 Ga en el Arqueano, la cantidad de NO fijado abióticamente, no cubrió los requerimientos necesarios para los primeros microorganismos, por lo que éstos comenzaron a fijarlo biológicamente, como una respuesta al medio desfavorable que se presentaba.

10. Perspectivas

Los resultados obtenidos pueden ser una aproximación de lo que pudo haber ocurrido en la Tierra primitiva hace millones de años. Sin embargo, no son en absoluto concluyentes del problema. Se tienen que buscar otras opciones en el laboratorio, desarrollando mejores simulaciones de las condiciones que se presentaron en la tierra primitiva. Dichas simulaciones no solo deben considerar a los relámpagos sino también otras fuentes de energía como luz ultravioleta, ondas de choque, etc. Sabemos, que el problema sobre la composición “real” de la atmósfera primitiva, está aún en discusión,

aunque experimentos como éste, apoyan más la balanza en una atmósfera neutra, más que fuertemente reductora u oxidada. Existen muchas condiciones que en el laboratorio son controlables, en el ambiente real, no es así. Obviamente hay y hubo una gran interacción de la atmósfera, con los fenómenos volcánicos, la superficie terrestre, los océanos, etc., que contribuyeron en conjunto a que se crearan las condiciones favorables para el surgimiento de vida en nuestro planeta. Aún falta mucho por escudriñar.

También es necesario que se estudie más sobre los otros tipos de relámpagos que se generan en la Tierra. Ello, podrá ayudar en mucho, en la comprensión de fenómenos químicos y meteorológicos, no solo para aplicaciones actuales, sino también para conocer que tanto varía la producción de moléculas como el HCN y el NO, bajo condiciones diferentes, si es que las hay.

CAPÍTULO V
CONCLUSIONES

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

V. CONCLUSIONES

Con respecto a los resultados obtenidos de nuestras simulaciones, se puede constatar que en una atmósfera con una constitución química de CO₂, CO, N₂ y H₂, es posible generar moléculas trascendentes para la química prebiótica, tales como óxido nítrico y cianuro de hidrógeno.

Los compuestos resultantes de nuestras simulaciones, principalmente los productos primarios como el NO y el HCN, corroboran la idea y el hecho, de que los relámpagos atmosféricos y volcánicos ejercieron un papel fundamental en la atmósfera de la tierra primitiva actuando como una fuente de energía endógena, es decir, producida en la Tierra, para llevar a cabo reacciones químicas prebióticas.

El HCN es una molécula que, como se ha visto en diversos modelos teóricos y experimentales, no es difícil de generar. Se requiere una fuente de energía disponible en la atmósfera que conlleve a producir reacciones químicas favorables, una fuente de nitrógeno y otra de carbono. Así, los relámpagos de tormenta y los relámpagos volcánicos son una fuente de energía que debió existir sobre la Tierra en cantidades considerables, tal como lo publican Chyba y Sagan (1991) de 2×10^{19} J año⁻¹. Como se ha visto, la mejor fuente de nitrógeno, es el que se encuentra en la propia atmósfera terrestre bajo su forma más estable, es decir, N₂. En tanto, pudo haber existido varias fuentes para el carbono: CO, CO₂ y CH₄. Sin embargo, dado la gran inestabilidad del metano, pensamos que el CO₂ fue la mayor fuente de este elemento, seguido por el CO, que pudo haber llegado de meteoritos o haber sido producido en el mismo planeta.

La tasa de formación del HCN osciló entre 1.6×10^{12} y 9.3×10^{14} moléculas J⁻¹. Con lo que obtenemos una producción anual de 10⁹ g año⁻¹.

El NO tiene gran relevancia en la fijación abiótica del nitrógeno, llevado a cabo por los relámpagos. Éstos y otros datos señalan, que al haber en la atmósfera primitiva una gran concentración relativa de CO₂, se producía también la fijación del nitrógeno, como NO, el cual pudo haber sido aprovechado por los primeros microorganismos sobre la Tierra. No obstante, hace 2.2 Ga las concentraciones relativas de CO₂ disminuyeron en la atmósfera, provocando, con esto también un decremento en la formación de NO y con ello – probablemente- una crisis ecológica (Navarro-González *et al.*, 2001), pero a medida que el NO disminuyó el HCN se vio favorecido en su formación. Debido a que los requerimientos del NO sobrepasaron su producción, y dado que las bacterias (una vez que aparecieron) necesitaban nitrógeno, éstas comenzaron a fijarlo del ambiente, para poder cubrir sus necesidades metabólicas y de existencia.

La tasa de formación obtenido en nuestros experimentos para el NO osciló entre 4.5×10^{14} y $1 \times 7 \times 10^{16}$ moléculas J⁻¹. La producción anual de NO fue de 5.4×10^{11} g. Este es muy cercano al valor propuesto por Navarro-González, *et al.*, (1998) de 10^{12} g año⁻¹, el cual indica la cantidad que se producirían de relámpagos volcánicos en la atmósfera de la Tierra primitiva, como fuente endógena de NO hace 4.0 Ga.

Así mismo, mediante estos resultados, apoya en mucho, la utilización de plasmas inducidos por láser para simular relámpagos, debido a que la productividad esperada es muy cercana a la que se predice en ciertas modelaciones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE 1

FIJACIÓN BIOLÓGICA DEL NITRÓGENO ASPECTOS MODERNOS E HISTÓRICOS

Dos de los procesos fundamentales que aseguraron y, aún hoy, aseguran la disponibilidad del carbono y del nitrógeno en los organismos vivos a partir del CO₂ y del N₂ (molecular) del aire fueron: La fotosíntesis y la fijación biológica del nitrógeno.

El nitrógeno molecular (N₂) es la única reserva de nitrógeno accesible en la biósfera. Esta reserva, prácticamente ilimitada, no es aprovechable por los animales y vegetales. El nitrógeno es un elemento indispensable en todos los seres vivos: aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, vitaminas, etc. Para que el nitrógeno sea asimilado tiene que ser reducido. Los únicos seres vivos capaces de llevar a cabo esta reacción son las Eubacteria y Archaea, por el proceso denominado fijación biológica del nitrógeno. Este proceso, desde luego antes del origen de la vida, se realizaba por medio de una fijación abiótica. Este nitrógeno fijado fue seguramente aprovechado por los primeros microorganismos

La atmósfera actual contiene alrededor de 10¹⁵ toneladas de gas N₂, y el ciclo del nitrógeno involucra la transformación de unas 3 x 10⁹ toneladas de nitrógeno por año. Estas transformaciones no son exclusivamente biológicas, las radiaciones ultravioleta representan el 10% del aporte global, la industria de los fertilizantes el 25% y para la fijación biológica el 60% aproximadamente.

La fijación química por el método de Haber-Bosch produce un rompimiento de la unión N=N, por reducción del enlace de la molécula biatómica de N₂ a dos moléculas de NH₃, con el empleo de alta temperatura y presión en presencia de un catalizador. La fijación biológica del nitrógeno se enfrenta a las mismas barreras energéticas, pero opera a una temperatura ambiente y a una presión parcial de nitrógeno de 0.78 atm, esto gracias a la acción combinada del complejo enzimático de la *nitrogenasa*.

La fijación biológica del nitrógeno fue descubierto por el francés Jean Batiste Boussingault en las leguminosas en el siglo XIX. En tanto, los alemanes Hermann Hellriegel y Hermann Wilfarth en 1886 establecieron la capacidad de las leguminosas para utilizar el nitrógeno del aire, lo cual, era debido a la presencia de “nudos” de la raíz inducidos por “fermentos” localizados en el suelo. Este descubrimiento fue seguido inmediatamente por el aislamiento de *Rhizobium* por Beijerinck a partir del chícharo (*Pisum*), y posteriormente por otras bacterias fijadoras de nitrógeno que no se encuentran asociadas a plantas, como *Azotobacter* y *Clostridium pasteurianum*.

Actualmente son muy pocas especies de bacterias las que pueden realizar la fijación del nitrógeno: 87 especies en dos géneros de arqueobacterias, 38 de bacterias y 20 géneros de cianobacterias, identificados como diazótrofos¹. Las más eficaces son aquéllas que se asocian a plantas y por medio de estructuras diferenciadas producidas por la planta

¹ Diazótrofo es usado como sinónimo de organismo fijador de nitrógeno.

hospedera, llamados *nódulos*, localizados en la raíz de las leguminosas o de las plantas *actinorizas*.

Todos los microorganismos que convierten el N_2 en NH_3 lo hacen gracias a la actividad del complejo enzimático de la nitrogenasa. Esta enzima requiere la colaboración de otras dos proteínas: 1) ferredoxina y 2) flavodoxina, las cuales, actúan como donadores de electrones y reductores naturales de la nitrogenasa.

En 1972, Dixon y Postgate, transfirieron los genes *nif* de *Klebsiella pneumoniae* a *Escherichia coli*, creando una nueva especie fijadora de nitrógeno.

Los genes estructurales de la nitrogenasa están sumamente conservados, así como un cierto número de otros genes cuyos productos juegan un papel en la maduración de la enzima, la síntesis del cofactor, el transporte de molibdeno y la regulación.

En el organismo diazótrofo de vida libre *Azotobacter vinelandii*, se describieron por primera vez 3 nitrogenasas diferentes: a) la nitrogenasa “convencional” a Mo, b) la nitrogenasa “alternativa”: Nitrogenasa-2 (Nasa-2) con un complejo enzimático que contiene vanadio (V) en lugar de Mo, y c) la nitrogenasa “alternativa”: Nitrogenasa-3 (Nasa-3) que contiene Fe en lugar de V y Mo.

El más reciente hallazgo, realizado por los alemanes Meyers *et cols.*, se refiere a una nitrogenasa aislada de *Streptomyces thermoautotrophicus*, la cual presenta varias características originales: sus requerimientos energéticos de ATP son extremadamente menores. Los componentes de esta Nasa son diferentes a las de otras Nasas, por lo tanto, los genes que codifican para este complejo enzimático no están relacionados con los genes de las nitrogenasas convencional y alternativas (Baca *et al.*, 2000)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

BIBLIOGRAFÍA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFÍA

- Ahrens, T. J., 1993. *Impact erosion of terrestrial planetary atmospheres*. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 21, 525-555.
- Alberts, B., D., Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts y J. D. Watson, 1994. *Biología molecular de la célula*. 2ª. Ed. Ed. Omega, S.A., España.
- Ancochea, S. E., F.A. Virella y F. M. Serrano, 1990. *Geología. Procesos externos*. Ed. Luis Vives. Zaragoza. España. 254 pp.
- Anders, E., 1989. *Pre-biotic organic matter from comets and asteroids*. Nature 342, 255-257.
- Arculus, R.J., 1985. *Oxidation status of the mantle: Past and present*. Ann. Rev. Earth Planet Sci. 13, 49-74.
- Baca, B. E., Soto Urzua L. y Pardo Ruíz Ma. Patricia A., 2000. *Fijación biológica del nitrógeno*. Elementos 38, Vol. 7 Junio-Agosto U.A.P.
- Bada, J.L., Bigham, C., Miller, S.L., 1995. *Impact melting of frozen oceans on the early Earth*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 91, 1248-1250.
- Barry, R. G. y R.J. Charley, 1999. *Atmósfera, tiempo y clima*. Ed. Omega. 7º ed. España. 441 pp.
- Basiuk, V. A. and R. Navarro-González, 1996. *Possible role of volcanic ash-gas clouds in the Earth's prebiotic chemistry*. Origins of life and Evol. of the Bios 26, 173-194.
- Blankenship, R. E., Madigan, M. T., Bauer, C. E. (Eds.), 1995. *Anoxygenic photosynthetic bacteria*. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht.
- Bravo, I., 2003. *Rayos y truenos*. Mundo científico (*La Recherche*) 239, 10-13.
- Benet, N., 1976. *Láser: Fantasía que se realiza*. Rev. de Geografía Universal. Vol. 2. Núm. 5 Nov. 3 A Editores. México.
- Benson, H., 1995. *Física universitaria*. Volumen I. Compañía Editorial Continental. México. 521 pp.
- Borucki, W. J., L. P. Giver, C. P. Mc Kay, T. Scattergood and J. E. Parris, 1988. *Lightning Production of Hydrocarbons and HCN on Titan: Laboratory Measurements*. Icarus 76, 125-134.
- Brandes, J.A., Boctor, N.Z., Cody, G.D., Cooper, B.A., Hazen, R.M. y Joder, Jr., H.S., 1988. *Abiotic nitrogen reduction on the early Earth*. Nature 395, 365-367.
- Brasier, M. D., Green, O. R., Jephcoat, A. P., Kleppe, A. K., Van Kranendonk, M. J., Lindsay, J. F., Steele, A. & Grassineau, N. V., 2002. *Questioning the evidence for Earth's oldest fossils*. Nature 416, 76-81.
- Brocks JJ, Logan GA, Buick R y Summons RE., 1999. *Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes*, Science 285, 1033-1036.
- Caldwell, R.R. y M. Kamionkowski, 2001. *Echoes from the Big Bang*. Scientific American. January, 38-43.
- Cameron, A.G.W. y W. Benz., 1991. Icarus 92, 204.
- Catling, D. C., Zahnle, K. J. y McKay, C. P., 2001. *Biogenic methane, hydrogen escape, and the irreversible oxidation of early Earth*. Science 293, 839-843.
- Chameides, W.L. y Walker, J.C.G., 1981. Origins of life 11, 291.
- Chang, S., DesMarais, D., Mack, R., Miller, S.L. y Strathearn, G.E., 1983. *Earth's earliest biosphere*. En: Schopf, J.W. (Ed.) Princeton Univ. Press, 53 pp.

- Chang, S. 1993. *Prebiotic synthesis in planetary environments*. In Greenberg, J. M., Mendoza-Gomez, C.X., Pirronello, V. (Eds.) *The chemistry of Life's Origins*. Kluwer Academic Publ., Dordrecht. 259-300.
- Chen, G.Q. y Ahrens, T.J., 1997. *Phys. Earth Planet. Inter.* 100, 21-26.
- Chyba, C.F., Sagan, C., 1991. *Electrical energy sources for organic synthesis on the early Earth*. *Origins of life and Evol. of the Bios.* 21, 3-17.
- Chyba, C.F., Sagan, C., 1996. *Comets as a source of prebiotic organic molecules for the early Earth*. En: Thomas, P.J., *Chyba, C.F., McKay, C.P. (Eds.), *Comets and the Origin of Life*. Springer, Berlin, 147-174.
- Chyba, C.F., Sagan, C., 1997. *The early faint sun paradox: organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases*. *Science* 276, 1217-1222.
- Chyba, C. F., P. J. Thomas, L. Brookshaw y C. Sagan, 1990. *Cometary Delivery of Organic Molecules to the Early Earth*. *Science*, 249, 366-373.
- Cicerone, R. J. & R. Zellner, 1983. *The atmospheric chemistry of hydrogen cyanide (HCN)*. *Journal of Geophysical Reserch*, Vol. 88 Num. 15, 689-696.
- Cloud, P.E., 1972. *A working model of the primitive Earth*. *Am. J. Sci.* 272, 537-548.
- Coffey, M.T., W. G. Mankin, and R. J. Cicerone 1981. *Spectroscopic detection of stratospheric hydrogen cyanide*. *Science*, 214, 333-335.
- Copley, J., 2001. *The story of O*. *Nature* 410, 862-864.
- Crutzen, P. J., L. E. Heidt, J. P. Krasnec, W. H. Pollock, and W. Seiler 1979. *Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H₂, N₂O, NO, CH₃Cl and COS*. *Nature* 282, 253-256.
- Decomps, B., 1982. *El láser, instrumento de investigación y factor de desarrollo*. *Ciencia y Desarrollo* septiembre-octubre núm. 46 año VIII 27-94 México.
- 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.
- Delsemme, A.H., 1996. *The origin of the atmosphere and oceans*. En: Thomas, P.J., Chyba, C.F., McKey, C.P. (Eds.). *Comets and the Origin of Life*. Springer, Berlin. 29-67.
- El Universo, *Enciclopedia de la astronomía y el espacio* 1997. Editorial Planeta-de Agostini, S.A. España.
- Erickson, J., 1991. *Las tormentas. De las antiguas creencias a la moderna meteorología*. Serie McGraw-Hill. España. 305 pp.
- Feng Tian, Owen B. Toon, Alexander A. Payloy, and H. De Sterck, 2005. *A hydrogen-rich early Earth atmosphere*. *Science* 308: 1014-1017;
- Ferris, J.P., P.C., Joshi, E.H. Edelson, and J.G. Lawless, 1978. *HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the Primitive Earth*. *J. Of Mol. Evol.* 11, 293-311.
- Fierro, J., 1999. *El universo*. Tercer Milenio. Consejo Nacional para la Cultura y las Artes. México. 63 pp.
- Genda, H., y Y., Abe, 2003. *Survival of a proto-atmosphere through the stage of giant impacts: the mechanical aspects*. *Icarus* 164, 149-162.
- Gómez-Caballero J., y J. Pantoja-Alor, 2003. *El origen de la vida desde un punto de vista geológico*. *Boletín de la Sociedad Mexicana de Geología*. Tomo LVI, núm. 1, pp. 56-86.
- Hacyan, S., 1986. *El descubrimiento del universo*. Fondo de Cultura Económica. México. 157 pp.

- Haldane, J.B.S., 1929. *The origin of life*. Rationalist Annu., 148:3-10. Reprinted in J.D. Bernal, 1967. *The origin of life*. World, Cleveland, OH, pp 242-249.
- Henderson-Sellers, 1983. *The origin and evolution of planetary atmospheres*. (General editor: A.J. Meadows, D. Phil., Northern Ireland. Monographs on astronomical subjects: 9).
- Holland, H.D., 1962. *Models for the evolution of the Earth's atmosphere*. Petrologic studies: A volume to honor A.F. Buddington, Engel, A.E.J., James, H.L., Leonard, B.F., Eds., Geol. Soc. Am., New York. 447-477.
- Holland, H.D., 1978. *The chemistry of the atmosphere and oceans*. Wiley, New York, Inc., 329 pp.
- Holland, H.D., 1984. *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton Univ., Press, Princeton, N.J. 1-582.
- Holland, H.D., 1995. *Early proterozoic atmospheric change*. Early Life on Earth. Bengtson, S. (Ed.). Columbia, Univ., Press, New York 237-244.
- Holland, H.D., 1999. *When did the Earth's atmosphere become oxic ? A Reply*, Geochem. News 100, 20-22.
- Karrer, P., 1980. *Tratado de química orgánica. Editora Nacional*. 2ª. Ed. Española. 1098 pp.
- Kasting, J.F., Zahnle, K.J. y Walker, J.C.G., 1983. *Photochemistry of methane in the Earth's early atmosphere*. Precambrian Res., 20, 121-148.
- Kasting, J. F., 1993a. *Early evolution of the atmosphere and ocean*. En: Greenberg, J.M., Mendoza-Gomez, C.X., Pirronello, V. (Eds.), Early Life on Earth; The Chemistry of Life's Origins. Kluwer Acad. Publ., 149-176.
- Kasting, J. F., 1993b. *Earth's early atmosphere*. Science 259, 920-925.
- Kasting, J. F. y J. L., Siefert, 2002. *Life and the evolution of Earth's atmosphere*. Science 296, 1066-1068.
- Kasting, J. F., Toon, Owen B. and Pollack, James B. 1988. *Evolución del clima en los planetas terrestres*. Investigación y Ciencia (*Scientific American*) Abril. Núm. 139.
- Kasting, J.F., 2004. *When methane made climate*. Scientific American. Vol. 291, Num. 1. July.
- Kissel, J., Krueger, F.R., Roessler, K., 1996. *Organic chemistry in comets from remote and in situ observations*. En: Thomas, P.J., Chyba, C.F., McKey, C.P. (Eds.). Comets and the Origin of Life. Springer, Berlin. 69-110.
- Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnampereuma, C., Kaplan, I. R. y Moore, C., 1970. *Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite*. Nature 228, 923-926.
- Lazcano-Araujo, A., 1983. *El Origen de la vida. Evolución química y evolución biológica*. Ed. Trillas. México. 107 pp.
- Larson, R.B. y V. Bromm, 2001. *The first in the universe*. Scientific American, December, 64-71.
- Lee, Der-Chuen, A. N. Halliday, G. A. Zinder y L. A. Taylor, 2001. *Age and origin of the moon*. Science 278, 1098-1103.
- Lowe, D.R., 1994. *Early environments; constraints and opportunities for early evolution*. En: Bengtson, S. (Ed.) Early Life on Earth, Nobel Symp. No. 84. Columbia Univ. Press, 24-35.
- Lunine, J.L., 1999. *Earth: evolution of a habitable world*. Cambridge Univ. Press, 319 pp.
- McClendon, J.H., 1999. *The origin of life*. Elsevier Science Reviews 47, 71-93.

- Melosh, H. J., 2003. *The history of air*. Nature 424, 22-23.
- Miller, S. L., 1953. *A production of amino acids under possible primitive Earth conditions*. Science 117, 528-529.
- Miller, S. L. y Orgel, L.E., 1974. *The origins of life on Earth*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 55 pp.
- Miller, S. L., H. C. Urey y J. Oró, 1976. *Origin of organic compounds on the primitive Earth and in meteorites*. J. of Mol. Evol. 9, 59-72.
- Miller, S. L., 1981. *Primera synthesis de compuestos orgánicos obtenida en laboratorio en las condiciones de la Tierra primitiva*. Ciencia y Desarrollo septiembre-octubre núm. 40 año VII. 158-164. México.
- Miller, S.L. 1992. *The prebiotic synthesis of organic compounds as a step toward the origin of life*. In Schopf, J.W. (Ed.), Major events in the history of life. Jones and Bertlett, Boston. 1-28
- Miyakawa, S., H., Yamanashi, K., Kobayashi, H. J, Cleaves y S. L., Miller, 2002. *Prebiotic synthesis from CO atmosphere: Implications for the origins of life*. PNAS 99, 14628-14631.
- Montoya, L. L., 2002. *Producción de hidrocarburos bajo condiciones hidrotermales experimentales y sus implicaciones en el mantenimiento de una biosfera en Europa*. Tesis de Licenciatura. Fac. de Ciencias, UNAM.
- Moorbath, S., Whitehouse, M.J., 1996. *Age of the supracrustal sequence of West Greenland: a possible repository for early life*. En: Chela-Flores, J., Raulin, F. (Ed.), Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 87-96.
- Mumma, M.J., 1997. *Organics in comets*. En: Cosmovici, C.B., Bowyer, S., Wertheimer, D. (Eds.), Astronomical and Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe. Editrice Compositori, 121-142.
- Navarro-González, R., Christopher P. McKey & Daphne Nna Mvondo 2001. *A possible nitrogen crisis for Archean life due to reduced nitrogen fixation by lightning*. Nature 412. 61-64.
- Navarro-González, R., Mario J. Molina and Luisa T. Molina., 1998. *Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early Earth*. Geophysical Research Letters, Vol. 25, No. 16, 3123-3126.
- Navarro-González, R., M. Villagrán-Muñiz, Hugo Sobral, L. T. Molina and Mario J. Molina, 2001. *The physical mechanism of nitric oxide formation in simulated lightning*. Geophysical Research Letters, Vol. 29 No. 20 3867-3870.
- Nisbet, E.G. y Sleep, N. H., 2001. *The habitat and nature of early life*. Nature 409, 1083-1091.
- Nna Mvondo, D., 2002. *Fixation atmosphérique de l'azote par les décharges électriques durant l'histoire de la Terre*. Thèse de Doctorat. Université de Paris XII- Val-de-Marne – U.N.A.M. France-México.
- Nutman, A.P., McGregor, V.R., Friend, C.R.L., Bennett, V.C., Kinny, P.D., 1996. *The Itsaq Gneiss Complex of southern West Greenland; the world's most extensive record of early crustal evolution*. Precambrian Res. 78, 1-39.
- Óro, J. y Lazcano, A., 1996. *Comets and the origin and evolution of life*. En: Thomas, P.J., Chyba, C.F., McKey, C.P. (Eds.). Astronomical and Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe. Editrice Compositori, 97-120.

- Óro, J. and Kamat, S.S., 1961. *Amino acid synthesis from hydrogen cyanide under possible primitive Earth conditions*. Nature, 190. 442-444.
- Owen, T. C., 1997. *Mars: was there an ancient Eden?* En: Cosmovici, C.B., Bowyer, S., Wertheimer, D. (Eds.). *Astronomical and Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe*. Editrice Compositori, 203-218.
- Owen, T. C. y A., Bar-Nun 2001. *Contributions of icy planetesimals to the Earth's early atmosphere*. *Origins of Life and Evol. of the Bios.* 31, 435-458.
- Pierson, B. K., 1994. *The emergence, diversification, and role of photosynthetic eubacteria*. En: Bengtson, D. (Ed.) *Early Life on Earth*; Nobel Symp. 84 Columbia Univ. Press, 161-180.
- Raulin, F., 1994. *La aparición de la vida*. Serie: Conocer la ciencia. RBA Editores. España 128 pp.
- Ringwood, A.E. (Ed.), 1979. En: *Origin of the Earth and the Moon*. Springer-Verlag, New York.
- Risland, C.P. M.A.H. Smith, P. L. Risland, A. Goldman, J. W. Brault and G. M. Stokes 1982. *Ground-based spectroscopic measurements of atmospheric hydrogen cyanide*. *J. Geophys. Res.*, 87. 11119-11125.
- Sagan, C. y Mullen G., 1972. *Earth and Mars: Evolution of the atmospheres and surface temperatures*. Science, 177, 52-56.
- Sangines, de C. R., 2003. *Simulación de relámpagos volcánicos con láseres pulsados*. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM.
- Scattergood, T. W., McKey, C.P., Borucki, W.J., Giver, L. P., Van Ghysseghem, H. Parris, J.E. and Miller, S. L. 1989. *Icarus* 81, 413.
- Schidlowski, M., 1978. *Evolution of the Earth's atmosphere: Current State and Exploratory Concepts*. *Origin of Life*, 3-20.
- Schidlowski, M., Hayes, J. M., Kaplan, I. R., 1983. *Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sulfur, hydrogen, and nitrogen*. En: Schopf, J.W. (Ed.), *Earth's Earliest Biosphere*. Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, 149-186.
- Schlesinger, G. y S. L. Miller, 1983. *J. Mol. Evol.* 19, 376-382.
- Schopf, J. W., 1992b. *The oldest fossils and what they mean*. En: Schopf, J.W. (Ed.), *Major Events in the History of Life*. Jones and Bartlett, Boston, 29-62.
- Schopf, J. W., 1993. *Microfossils of the early Archaean Apex chert; new evidence of the antiquity of life*. Science 260, 640-646.
- Schopf, J. W., 1994. *The oldest known records of life: Early Archaean stromatolites, microfossils, and organic matter*. En: Bengtson, S. (Ed.), *Early Life on Earth*; Nobel Symp. 84. Columbia Univ. Press, 193-207.
- Skinner, B. J. y Stephen C. Porter., 1992. *The dynamic Earth. An introduction to physical geology*. 2nd. Edition. Jonh Wiley & Sons, Inc. U.S.A.
- Sleep, N. H., 2001. *Oxygenating the atmosphere*. Nature 410, 317-319.
- Taylor, S.R. y McLennan, S.M., 1995. *The geochemical evolution of the continental crust*. *Reviews of Geophysics* 33, 231-265.
- Sobral, H., Villagrán-Muñiz, M., Navarro-González, R., y Raga, A.C., 2000. *Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma*. *Applied Physics Lett.*, 77 No. 20 3158-3160.
- Towe, K. M., 1994. *Earth's early atmosphere*. En: Bengtson, S. (Ed.) *Early Life on Earth*, Nobel Symp. No. 84. Columbia Univ. Press, 36-47.
- Towe, K. M., 2002. *The problematic rise of archean oxygen*. Science 295, 1419a.

- Urey, H.C., 1951. *The origin and development of the Earth and other terrestrial planets*. Geochim. Cosmochim. Acta 1, 209-277.
- Urey, H.C., 1952 (a). *The planets*. Yale Univ. Press, New Haven, 245 pp.
- Urey, H.C., 1952 (b). *On the early chemical history of the Earth and the origin of life*. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 38, 351-363.
- Walker, J.C.G., 1977. *Evolution of the atmosphere*. McMillan Publishing, Co., Inc., New York, 179-273.
- Walker, J.C.G., 1982. *Precambrian Res.*, 17, 147.
- Walker, J.C.G., Klein, C., Schidlowski, M., Schopf, J.W., Stevenson, D.J., Walter, M.R., 1983. *Environmental evolution of the Archaean-early Proterozoic Earth*. En: Schopf, J.W. (Ed.), *Earth's Earliest Biosphere*. Princeton Univ. Press, Princeton NJ, 260-290.
- Walker, J. C. G., 1985. *Origins Life* 16, 117-127.
- Zahnle, K.J., 1986. *Photochemistry of methane and the formation of hydrocyanic acid (HCN) in the Earth's early atmosphere*. J. Geophys. Res. 91, 2819-2834.
- Zahnle, K.J., Kasting, J.F., Pollack, J.B., 1988. *Evolution of a steam atmosphere during Earth accretion*. Icarus 74, 62-97.