



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**SIMULACIÓN DE MICROAMBIENTES PRIMITIVOS: RADIÓLISIS DE BASES PÚRICAS
Y PIRIMÍDICAS EN PRESENCIA DE UNA ARCILLA**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

ANDRÉS GUZMÁN MARMOLEJO



TUTOR: DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA

AÑO: 2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A la Dra. Alicia Negrón Mendoza por la dirección de esta tesis y por tantos años de trabajo juntos

Al Dr. Sergio Ramos Bernal por estar siempre dispuesto a dar su opinión.

A los miembros del jurado por la revisión y atinados comentarios para mejorar el manuscrito. En este sentido quedo en deuda con Dra. Sandra I. Ramírez Jiménez, Dr. José Guillermo Penieres Carrillo, Dr. Cecilio Álvarez Toledano, M. en C. Juan Lartigue Gordillo y Dr. Emilio Bucio Carrillo.

Al Fís. Francisco García Flores por su valiosa ayuda en la irradiación de las muestras.

A la Srita. Berta Milla Elizarrarás por su apoyo.

A los trabajadores del Taller Mecánico del ICN por su ayuda en todo momento, especialmente al Sr. Angel Granados.

Al Sr. José Luis Reza Monroy por colaborar siempre y con la mejor disposición; además de hacer del laboratorio un lugar agradable.

Al CONACyT por la beca de estudios otorgada.

Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM por darme un lugar para poder hacer lo que me gusta.

CONTENIDO

Contenido.....	1
Índice de tablas.....	3
Índice de figuras.....	4
Resumen.....	7
Objetivos.....	8
1. Introducción.....	9
1.1. Antecedentes históricos.....	9
1.2. Antecedentes físicos.....	10
1.3. Fuentes de energía presentes en la Tierra primitiva.....	13
1.4. Radiación ionizante.....	14
1.4.1. Distribución y abundancia.....	15
1.4.2. Radiólisis del agua.....	16
1.5. Purinas y pirimidinas.....	17
1.6. Síntesis abiótica de bases nitrogenadas en la Tierra primitiva.....	18
1.7. Las arcillas.....	19
1.7.1. Estructura de la montmorillonita.....	19
1.7.2. Las arcillas en la evolución química.....	23
1.8. Planteamiento del problema.....	25
2. Parte experimental.....	26
2.1. Purificación del agua.....	26
2.2. Reactivos químicos empleados.....	27
2.3. Limpieza del material de vidrio.....	28

2.4. Dosimetría.....	28
2.5. Determinación de la $\lambda_{\text{máx}}$	30
2.6. Curvas de calibración.....	31
2.7. Análisis de las muestras.....	32
2.8. Arreglo experimental.....	32
2.8.1. Estudios de adsorción de las bases púricas y pirimídicas en montmorillonita de sodio.....	33
2.8.2. Estudios de desorción de las bases púricas y pirimídicas en montmorillonita de sodio.....	33
2.8.3. Radiólisis de las bases en disolución y de las bases-arcilla en suspensión.....	34
3. Resultados.....	36
3.1. Estudios de adsorción de las bases púricas y pirimídicas en la montmorillonita de sodio.....	36
3.2. Estudios de desorción de bases púricas y pirimídicas en la montmorillonita de sodio.	37
3.3. Radiólisis de las bases en disolución y de las bases-arcilla en suspensión.....	37
4. Análisis de resultados y discusión.....	46
4.1. Las arcillas como agentes concentradores de moléculas.....	46
4.2. Adsorción/desorción de bases púricas y pirimídicas.....	48
4.3. El efecto de la montmorillonita de sodio en la radiólisis de las bases púricas y pirimídicas.....	53
5. Conclusiones.....	56
6. Referencias.....	58

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fuentes de energía presentes en la Tierra primitiva.....	13
Tabla 2. Fuentes radiactivas de origen terrestre.....	15
Tabla 3. Dosis anuales (Gy/año) calculadas para 3.8×10^9 años atrás en la Tierra.....	16
Tabla 4. Concentraciones de los principales cationes solubles en el agua de mar contemporáneo.....	22
Tabla 5. Formación de materiales poliméricos en presencia de arcillas minerales.....	24
Tabla 6. $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción de bases nitrogenadas.....	31
Tabla 7. Porcentaje de adsorción de las bases púricas y pirimídicas estudiadas.....	36
Tabla 8. G_0 de descomposición de las bases púricas y pirimídicas	45
Tabla 9. pKa y sitios de ionización de las base púricas y pirimídicas.....	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ecuación global de la radiólisis del agua.....	16
Figura 2. Bases púricas y pirimídicas.....	17
Figura 3. Síntesis abiótica de adenina.....	18
Figura 4. a) Arreglo tetraédrico y b) Hoja tetraédrica o de sílica.....	20
Figura 5. a) Arreglo octaédrico y b) Hoja octaédrica o de alumina.....	20
Figura 6. Estructura de la montmorillonita de sodio.....	21
Figura 7. Cargas existentes a $\text{pH} \leq 8$ en la montmorillonita.....	22
Figura 8. Difractograma de rayos de X de montmorillonita de sodio.....	27
Figura 9. Vista esquemática del Gammabeam 651 PT.....	29
Figura 10. Espectros UV de base nitrogenadas.....	30
Figura 11. Curvas de calibración.....	32
Figura 12. Diseño experimental para las muestras sin arcilla.....	34
Figura 13. Diseño experimental para las muestras con arcilla.....	35
Figura 14. Porcentaje de supervivencia de guanina en función de la dosis.....	38
Figura 15. Porcentaje de supervivencia de xantina en función de la dosis ($\text{pH} 2$).....	38
Figura 16. Porcentaje de supervivencia de xantina en función de la dosis ($\text{pH} 1$).....	39
Figura 17. Porcentaje de supervivencia de citosina en función de la dosis.....	39
Figura 18. Porcentaje de supervivencia de timina en función de la dosis.	40
Figura 19. Porcentaje de supervivencia de uracilo en función de la dosis.....	40
Figura 20. Gráfica de G(-guanina) en función de la dosis.....	42
Figura 21. Gráfica de G(-xantina) en función de la dosis.....	42
Figura 22. Gráfica de G(-citosina) en función de la dosis.....	43

Figura 23. Gráfica de G(-timina) en función de la dosis.....	43
Figura 24. Gráfica de G(-uracilo) en función de la dosis.....	44
Figura 25. Diagrama de distribución de especies de guanina en función del pH.....	50
Figura 26. Diagrama de distribución de especies de la xantina en función del pH.....	50
Figura 27. Diagrama de distribución de especies de citosina en función del pH.....	51
Figura 28. Interacciones de las bases con la arcilla.....	51
Figura 29. Diagrama de distribución de especies de A) timina y B) uracilo en función del pH.	52

RESUMEN

J. D. Bernal propuso a las arcillas como agentes concentradores, protectores y/o catalizadores de moléculas importantes para el surgimiento de la vida en la Tierra, esta hipótesis fue la base para el planteamiento inicial de esta investigación.

Para probar la hipótesis de Bernal, se simularon microambientes primitivos empleando disoluciones de bases de ácidos nucleicos, como fase acuosa, y montmorillonita de sodio como fase sólida, en una atmósfera inerte libre de oxígeno.

El trabajo experimental se dividió en tres partes: I) estudios de adsorción de las bases en arcilla, II) estudios de desorción de las bases de la arcilla y III) radiólisis de las bases en disolución y de las bases-arcilla en suspensión.

Los resultados indican que existe un efecto protector de la arcilla hacia las bases nitrogenadas cuando estas son irradiadas en el sistema heterogéneo. Las bases son adsorbidas principalmente por intercambio catiónico.

OBJETIVOS

- Determinar la influencia de la montmorillonita de sodio en la radiólisis, libre de oxígeno, de bases púricas y pirimídicas.
- Determinar la adsorción/desorción de bases púricas y pirimídicas.
- Poner a prueba el papel de las arcillas como agentes concentradores, catalizadores y/o protectores de moléculas de importancia prebiótica.

1. Introducción

1.1. Antecedentes históricos.

Tradicionalmente, se considera que fueron A. I. Oparin y J. B. S. Haldane en 1924 y 1929, respectivamente, quienes sentaron las bases de lo que actualmente se conoce como la teoría de evolución química¹(Luisi, 1998). Ambos, de manera independiente, plantearon un escenario en el cual se desarrollaron procesos de síntesis, ordenamiento y aumento de la complejidad molecular en la Tierra primitiva.

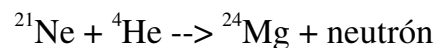
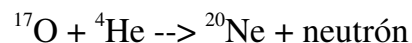
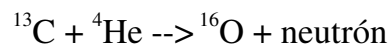
Tomando como base las premisas de Oparin y Haldane, se desarrollaron numerosos trabajos posteriores. Entre los más conocidos, se encuentran los experimentos realizados por Urey y Miller que demuestran la síntesis abiótica de moléculas orgánicas simulando las condiciones que se creía prevalecieron en la atmósfera primitiva (Urey, 1952; Miller, 1953). Otro de los trabajos más representativos, fue el de J. Oró, que planteó la posibilidad de sintetizar adenina a partir de HCN en las condiciones de la Tierra primitiva (Oró, 1961).

Otro contribuyente importante a esta teoría fue J. D. Bernal, quien propuso a las arcillas como agentes concentradores, protectores y/o catalizadores de moléculas importantes para el surgimiento de la vida en la Tierra (Bernal, 1951). Estas suposiciones sirvieron de base para el planteamiento inicial de esta investigación.

¹ La evolución química es el estudio de las rutas de síntesis abiótica de compuestos orgánicos y los procesos por los cuales estas moléculas fueron aumentando en complejidad y ordenamiento, tomando en cuenta las condiciones ambientales, geológicas y astronómicas, entre otras, imperantes en la Tierra primitiva (Negrón-Mendoza y Albarrán, 1993).

1.2. Antecedentes físicos

El origen del Universo se explica a partir de la teoría de la Gran Explosión (Big-Bang). Esta teoría se originó a partir de las observaciones realizadas por Edwin Hubble quien descubrió que el Universo se encontraba en expansión. En su forma moderna, la teoría del Big-Bang está basada en las ecuaciones de Friedmann que describen la dinámica y geometría del universo (Coles, 1998; Giovanelli, 1999). De acuerdo con esta teoría, pocos minutos después de la gran explosión se formaron el hidrógeno y el helio, mientras que los elementos más pesados se produjeron en el interior de las estrellas por procesos nucleosintéticos (Pagel, 1991; Trimble, 1997), por ejemplo:



Se calcula que la Vía Láctea se formó hace aproximadamente 15000 millones de años, mientras que el Sistema Solar comenzó su formación hace unos 4600 millones de años. La nebulosa primordial que le dio origen, tenía una composición de 70% hidrógeno, 28% helio y el 2% restante de oxígeno, carbono, neón y nitrógeno (Gautier, 1992).

La Tierra, debió haber tenido originalmente una atmósfera con una composición muy similar a la de la nebulosa primordial de la cual se formó el Sistema Solar. Por lo tanto, era rica en hidrógeno, el cual redujo al carbono y nitrógeno presentes, formando metano y amoníaco en cantidades importantes (Walker, 1977). A este tipo de atmósfera primordial se le llama primaria.

La atmósfera primaria sufrió transformaciones, sus dos principales componentes,

metano y amoniaco, fueron gradualmente eliminados de ella (Kasting, 1993a, 1993b y Walker, 1985). Por ejemplo, se estima que la fotólisis del amoniaco y su adsorción en agua y arcilla, pudieron haberlo eliminado de la atmósfera en 40 mil años, mientras que el metano pudo haber sido eliminado por fotólisis en presencia de agua, aunque no se han hecho estimaciones para calcular la duración de este último proceso (Ponnamperuma y Molton, 1981).

La atmósfera primaria fue reemplazada por una atmósfera secundaria, formada principalmente por la liberación de gases provenientes del interior de la corteza terrestre. Su proceso de formación tuvo lugar a finales del periodo de acreción². El manto caliente contenido a alta presión en el interior del planeta, comenzó a emerger y al ser expuesto a las bajas presiones liberó los volátiles que contenía (Levine *et al*, 1982). Rubey (1955) sugiere que la atmósfera secundaria estaría compuesta principalmente por H₂O, CO₂, N₂, y S₂, los cuales provocarían un efecto invernadero, que ayudarían a mantener la temperatura de la superficie terrestre entre los 30-50°C (Lowe, 1994).

Otros procesos importantes fueron la fotólisis del vapor de agua en la atmósfera, y la radiólisis del agua de mar, ambas reacciones pudieron producir oxígeno libre (Canuto *et al*, 1983; Draganić *et al*, 1991; Draganić y Vujošević, 1993), el cual pudo haber generado una delgada capa de ozono, capaz de atenuar el paso de la radiación UV proveniente del Sol, hacia la superficie terrestre, permitiendo el desarrollo de las primeras formas de vida. Sin embargo, concentraciones de oxígeno como las actuales, sólo son posibles por actividad fotosintética (Kasting, 1990).

La superficie terrestre estuvo expuesta a una etapa de bombardeo pesado³,

² Procesos de acumulación y compactación de materia.

³ Se refiere a la etapa de alta incidencia de colisiones de meteoritos sobre la superficie terrestre; se toma como tiempo inicial la edad de solidificación de la superficie lunar (aproximadamente 4.4×10^9 años atrás), y como tiempo final, la edad de los cráteres lunares mas recientes (aproximadamente 3.8×10^9 años atrás).

comprendida desde hace unos 4400 millones de años, hasta unos 3800 millones de años atrás. Se ha estimado que la cantidad de materia acumulada fue de 4×10^{24} g, lo suficiente para formar una capa de por lo menos 2.4 km de espesor (Kasting, 1990).

Varios autores dudan de la posibilidad de una evolución química durante este periodo, debido a que las moléculas formadas serían rápidamente destruidas por la energía de los impactos y por la radiación UV proveniente del Sol⁴. Se propone incluso que estos impactos pudieron haber vaporizado completamente los océanos (Sleep *et al*, 1989; Kasting, 1993a).

Sin embargo, otros autores proponen que el bombardeo de meteoritos, asteroides y cometas pudo haber contribuido a detonar el proceso de la evolución química al aportar material orgánico (Greenberg y Mendoza-Gómez, 1992; Oró *et al*, 1992). Aunado a lo anterior, la energía térmica y de cavitación⁵ generada por las colisiones pudo haber promovido la síntesis de compuestos de importancia biológica (Chyba, 1992; Lazcano *et al*, 1983).

En cuanto a los océanos primitivos, se creó que tenían una temperatura de entre 30-50°C hace 3500 millones de años (Lowe, 1994). Sin embargo, aún no hay un consenso sobre el pH que tuvieron, lo que provoca la existencia de muchas hipótesis. Kasting (1993b) propone que el pH de los océanos primitivos era de entre 9 y 11. Sillén (1967) creó que el pH no ha variado mucho en los últimos 100 millones de años respecto al del océano contemporáneo, que es de alrededor de 8.1 ± 0.2 . Otros autores, como Walker (1985), han sugerido que los océanos primitivos tenían un pH de alrededor de 6.

⁴ Se cree, en base a la observación de estrellas jóvenes, que el flujo de radiación UV proveniente del Sol primitivo era entre 10^3 y 10^5 veces mayor que el actual (Canuto *et al*. 1983).

⁵ Fenómeno por el cual que se forman espacios vacíos entre la cara posterior de un cuerpo y el líquido en que está sumergido

1.3. Fuentes de energía presentes en la Tierra primitiva.

Las fuentes de energía propuestas para la síntesis abiótica son: la radiación UV, los rayos cósmicos, el decaimiento radiactivo, las descargas eléctricas y las ondas de choque (Miller, 1986). La cantidad de energía disponible para cada fuente se muestra en la Tabla 1.

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

Fuente	Energía ($\text{cal}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$)
Radiación UV	4 005.7
Descargas eléctricas	4
Radioactividad	2.8
Ondas de choque	1.1
Térmica (volcánica)	0.13
Rayos cósmicos	0.0015

Los rayos cósmicos fueron la menor fuente de energía disponible y probablemente sólo produjeron reacciones en la parte alta de la atmósfera (Miller, 1986). Por su parte, la energía térmica no fue muy efectiva para la síntesis de compuestos orgánicos en la atmósfera primitiva, debido a que para producir reacciones, la mezcla de gases atmosféricos debe calentarse por arriba de los 600°C y los productos enfriarse rápidamente (Miller y Orgel, 1974). No obstante, la actividad volcánica submarina pudo haber generado condiciones más favorables para la síntesis de compuestos orgánicos (Washington, 2000).

La energía producida por el impacto de cuerpos espaciales, también ha sido empleada en experimentos de química prebiótica. Estos experimentos reportaron la síntesis de aminoácidos y ácidos carboxílicos (Negrón-Mendoza y Albarrán, 1993).

Las descargas eléctricas constituyen la forma de energía más eficiente para llevar a cabo la síntesis abiótica en los modelos de atmósferas reductoras, y es por ello la fuente más usada en los experimentos de evolución química (Navarro-González *et al*, 2001).

La radiación UV fue probablemente la fuente de energía más abundante. Los rendimientos de las reacciones producidas con esta fuente de energía, en condiciones prebióticas son bajos y los mayores efectos debieron producirse en la parte alta de la atmósfera (Miller, 1986).

La radiación ionizante, ha sido propuesta por autores como Ponnampertuma, Draganić y Negrón-Mendoza (Negrón-Mendoza y Albarrán, 1993). Su importancia en la evolución química se discutirá a continuación más ampliamente.

1.4. Radiación ionizante

Pese a no haber sido una fuente de energía tan abundante, la radiación ionizante tiene una gran capacidad de penetración en la materia, lo que le otorga una gran importancia para las reacciones químicas en la Tierra primitiva.

Se han realizado experimentos de química de radiaciones en evolución química desde diferentes enfoques: síntesis de monómeros y polímeros de importancia biológica, reacciones relevantes en la química cometaria e interestelar y catálisis heterogénea, principalmente con minerales arcillosos (Negrón-Mendoza y Albarrán 1993).

1.4.1. Distribución y abundancia

El planeta siempre ha estado expuesto a la radiación ionizante. La radiactividad natural proviene de los radionúclidos formados por procesos nucleares en las estrellas, por los productos de desintegración de sus hijos, o por la interacción de la radiación cósmica con la atmósfera terrestre (Choppin *et al*, 1995). En la corteza terrestre los isótopos principales eran ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th y ^{40}K , como se describe en la Tabla 2 (Garzón y Garzón, 2001).

Tabla 2. Fuentes radiactivas de origen terrestre.

Fuente	Vida media (años)
^{40}K	1.25×10^9
^{232}Th	1.39×10^9
^{235}U	0.71×10^9
^{238}U	4.5×10^9
^{244}Pu	4.5×10^9

(Draganić *et al*, 1991)

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

Mosqueira *et al*. (1996) calcularon que la tasa de dosis que pudo ser liberada por el ^{40}K en las arcillas fue de $1.75 \times 10^{-2} \text{ Gy}^6$ por año. El ^{238}U y el ^{232}Th representaron una menor proporción, aunque su contribución pudo haber sido importante, como se muestra en la Tabla 3 (Mosqueira *et al*, 1996).

⁶ 1 Gy = 100 rads = 1 J/kg.

Tabla 3. Dosis anuales (Gy/año) calculadas para 3.8×10^9 años atrás en la Tierra.

Material	^{40}K	^{238}U	^{232}Th
Rocas ígneas			
Ultrabásica	2.7×10^{-5}	4.73×10^{-7}	3.95×10^{-7}
Basáltica	5.7×10^{-3}	4.73×10^{-4}	3.95×10^{-4}
Granito			
Alto en Ca	1.73×10^{-2}	1.42×10^{-3}	8.4×10^{-4}
Bajo en Ca	2.89×10^{-2}	1.42×10^{-3}	1.68×10^{-3}
Sionitas	3.30×10^{-2}	1.42×10^{-3}	1.28×10^{-3}
Rocas sedimentarias			
Esquistos	1.83×10^{-2}	1.75×10^{-3}	1.118×10^{-3}
Arenisca	7.3×10^{-3}	2.13×10^{-4}	1.68×10^{-4}
Carbonatos	1.8×10^{-3}	1.04×10^{-3}	1.68×10^{-4}
Sedimentos marinos			
Carbonatos	2.0×10^{-3}	---	---
Arcillas	1.75×10^{-2}	6.1×10^{-4}	6.9×10^{-4}
Agua de mar	2.5×10^{-4}	1.42×10^{-6}	1.98×10^{-9}

También se ha propuesto que reactores nucleares naturales como el de Oklo, en Gabón, pudieron haber estado operando, hace unos 1800 a 4100 millones de años atrás (Draganić y Vujošević, 1993).

1.4.2. Radiólisis del agua

La radiólisis del agua ha sido investigada ampliamente. Esta información se ha aplicado a los estudios del origen de la vida por la importancia de los ambientes acuosos en la Tierra primitiva. La reacción global de la radiólisis del agua se muestra en la Figura 1 (Draganić y Draganić, 1971):



Figura 1. Ecuación global de la radiólisis del agua.

Cuando se hacen simulaciones de la composición del océano primitivo, asumiendo una masa oceánica de 1.4×10^{24} g, con un depósito de energía de 1.84×10^{15} eV kg^{-1} año^{-1} , se obtiene un sistema de 59 reacciones, en el cual es importante la producción de oxígeno. En otros modelos el sistema de reacciones puede aumentar hasta 87. Ver Draganić y Vujošević (1993) y Draganić *et al.*, (1991) para más detalles.

1.5. Purinas y pirimidinas

Las bases nitrogenadas (Figura 2), se encuentran ampliamente distribuidas en la naturaleza como parte del ADN, ARN o en moléculas energéticas como el ATP. Es por ello que los conocimientos que se tienen sobre estas bases están relacionados a la química del ADN (Hütermann *et al.*, 1977).

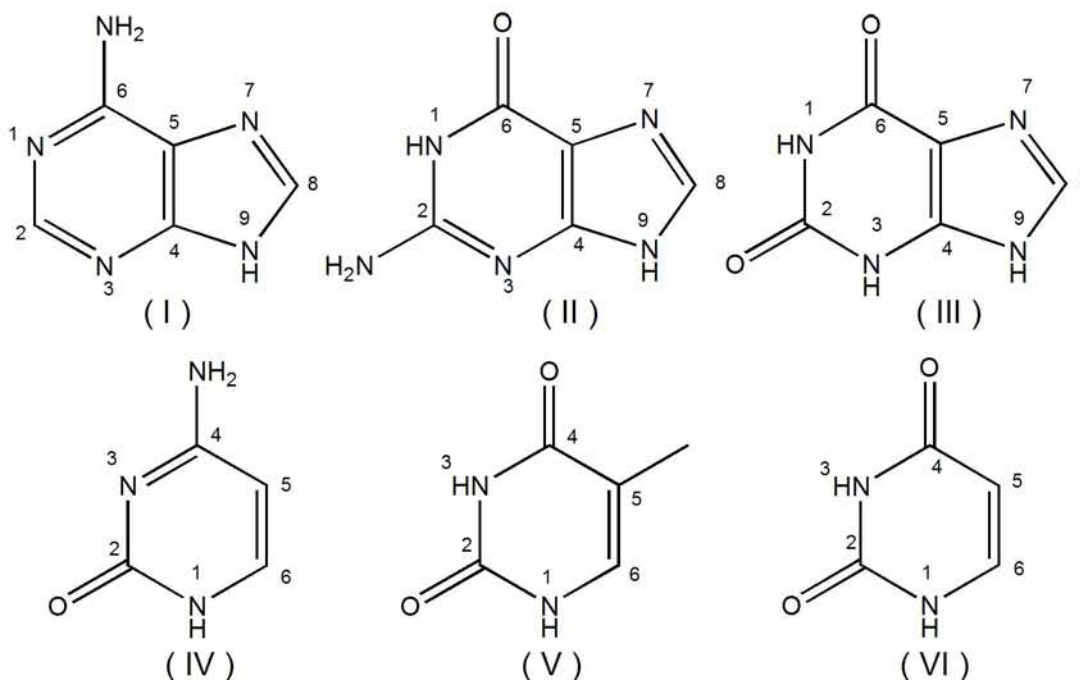


Figura 2. Bases púricas y pirimídicas: (I) adenina, (II) guanina (III) xantina, (IV) citosina, (V) timina, (VI) uracilo.

En este tipo de moléculas, los anillos aromáticos que las forman son prácticamente planos, con una pequeña desviación de entre 0.01 Å a 0.1Å. Las pirimidinas forman nucleósidos al unirse la ribosa en el N1, mientras que las purinas lo hacen en el N9.

1.6. Síntesis abiótica de bases nitrogenadas en la Tierra primitiva

La síntesis abiótica de bases púricas y pirimídicas en la Tierra primitiva ha sido demostrada por varios autores. Ejemplo de esta síntesis es la obtención de adenina a partir de cianuro de hidrógeno, Figura 3 (Oró, 1961).

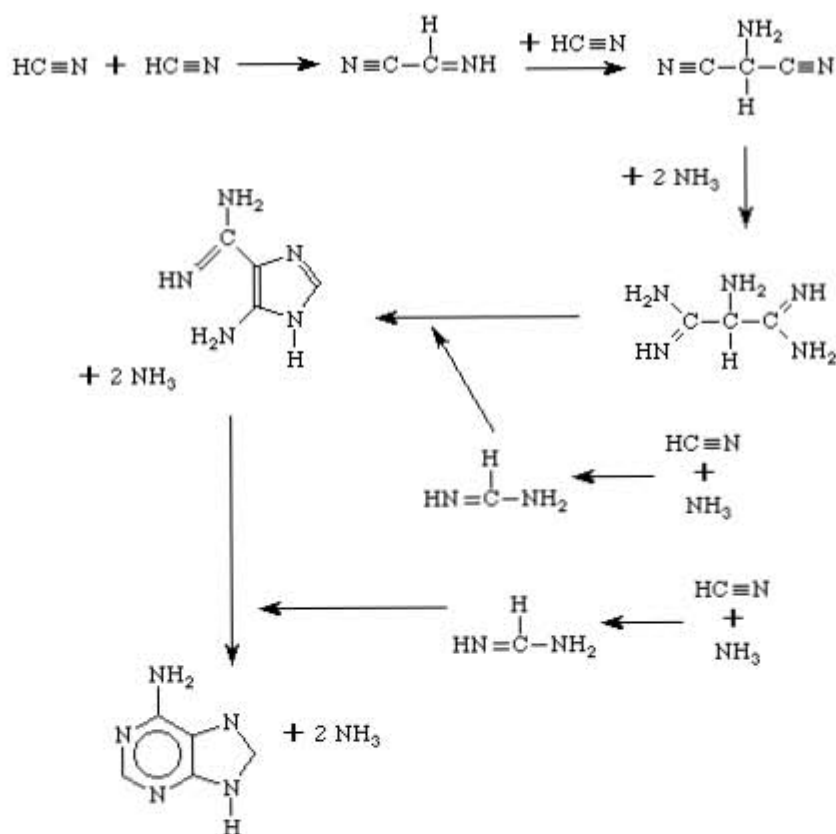


Figura 3. Síntesis abiótica de adenina.

1.7. Las arcillas

La simulación de ambientes primitivos requiere la consideración de sistemas multifase para una mayor similitud con las condiciones imperantes en la Tierra primitiva. Distintos autores han propuestos varios tipos de superficies sólidas como un componente esencial de estos sistemas heterogéneos, entre las más importantes se encuentran los silicatos, los carbonatos, los sulfatos y las arcillas.

La presencia de las arcillas en la Tierra es muy antigua y hay evidencias geológicas que indican su existencia desde hace unos 3.8×10^9 años. Varios tipos de arcillas se formaron probablemente durante el Arqueano (Rao *et al*, 1980).

1.7.1. Estructura de la montmorillonita.

Las arcillas tienen una gran área superficial y una distribución de carga superficial específica. Están asociadas con iones metálicos intercambiables y poseen una capacidad de adsorción variable para cada tipo de material orgánico (Rao *et al*, 1980). Están formadas por láminas apiladas unas sobre otras, estas láminas son arreglos de tetraedros de silicio-oxígeno y arreglos de octaedros de aluminio ó Mg-O-OH. En las capas tetraédricas de Si-O (Figura 4), el átomo de silicio está coordinado a cuatro átomos de oxígeno. Éstas láminas son llamadas hojas tetraédricas u hojas de sílica. En una hoja tetraédrica, tres átomos de oxígeno están compartidos con tres tetraedros vecinos y un cuarto átomo de oxígeno está apuntando hacia abajo; estas hojas tienen una simetría hexagonal.

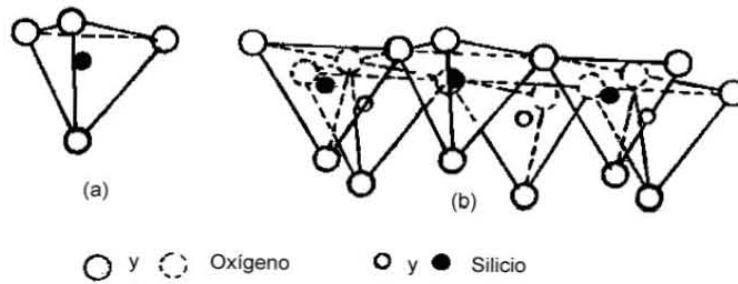


Figura 4. a) Arreglo tetraédrico y b) Hoja tetraédrica o de sílica.

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

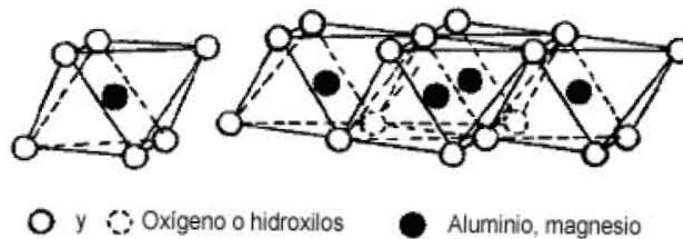


Figura 5. a) Arreglo octaédrico y b) Hoja octaédrica o de alúmina.

En la montmorillonita, las capas de arcilla están formadas por una hoja de alúmina que comparte átomos de oxígeno con dos hojas de sílica; estas capas apiladas paralelamente una sobre otra, están separadas por un canal interlaminar, en el que se pueden encontrar diferentes tipos de cationes, ver Figura 6. Las principales fuerzas que unen a estas capas entre sí son fuerzas electrostáticas aumentadas por interacciones de tipo van der Waals.

En las hojas tetraédricas los átomos tetravalentes de silicio pueden ser substituidos algunas veces por aluminio trivalente. En las hojas octaédricas, el aluminio trivalente también puede ser reemplazado por magnesio divalente, o por Fe, Cr, Zn entre otros átomos (van Olphen, 1977).

En la montmorillonita a $\text{pH} \leq 8$, existen cargas negativas sobre las paredes del canal interlaminar y cargas positivas en las orillas de los cristales de arcilla (Figura 7). Estas cargas, son originadas por: 1) sustituciones isomórficas (la causa principal), 2) imperfecciones en la estructura cristalina de la arcilla, 3) enlaces rotos en las orillas de las partículas, ó 4) disociación de grupos hidroxilos (Rao *et al*, 1980). Las cargas son estabilizadas por cationes metálicos, en ambientes naturales, pueden ser Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y H_3O^+ son una medida del grado de sustitución isomórfica (van Olphen, 1977). El catión soluble más abundante es el Na^+ (Tabla 4), debido a esto la montmorillonita de sodio es la más común de estas arcillas (Mosqueira, 1996).

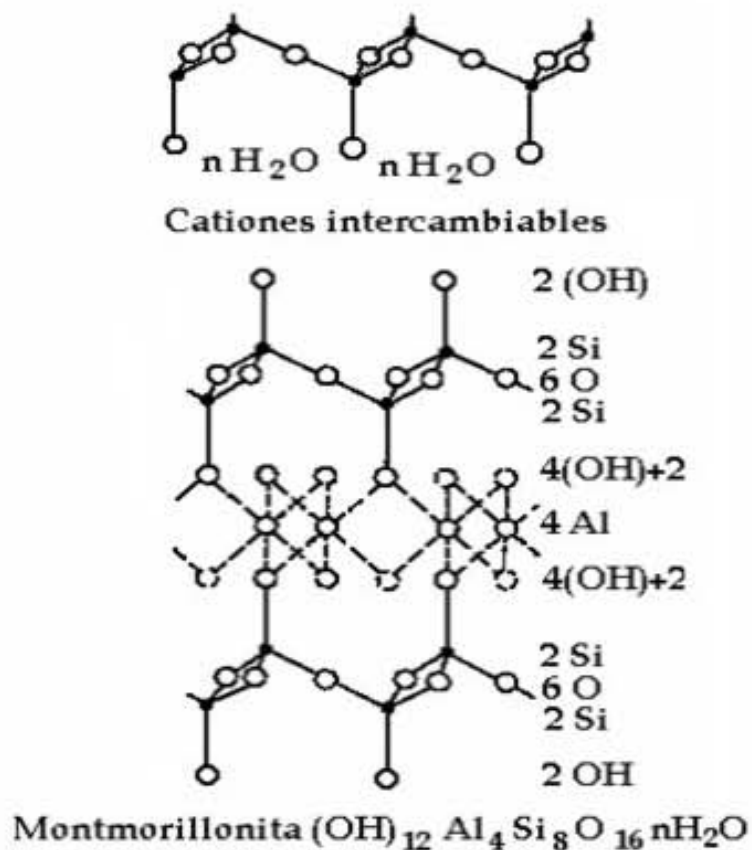


Figura 6. Estructura de la montmorillonita de sodio.

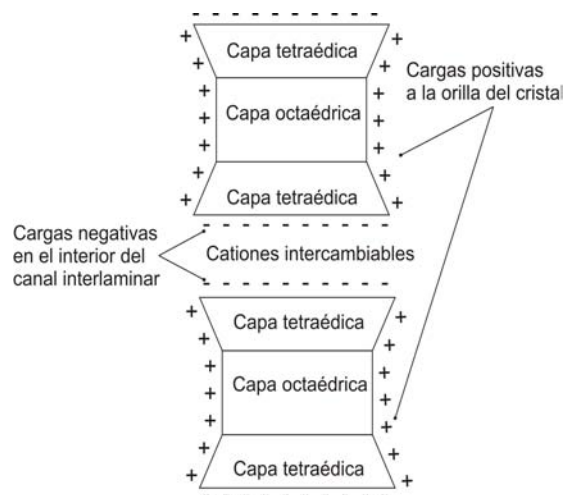


Figura 7. Cargas existentes a $pH \leq 8$ en la montmorillonita.

Tabla 4. Concentraciones de los principales cationes solubles en el agua de mar contemporáneo.

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

En presencia de agua, los contraiones adsorbidos dentro del canal interlaminar pueden ser cambiados fácilmente por otros iones en disolución, por eso se llaman cationes intercambiables. El agua también puede entrar al canal interlaminar, produciendo un

hinchamiento de la arcilla. A la cantidad de cationes intercambiables expresada en miliequivalentes por 100 g de arcilla seca, se le llama capacidad de intercambio catiónico o capacidad base.

La montmorillonita también puede alojar en el canal interlaminar compuestos orgánicos. Los mecanismos de adsorción de moléculas orgánicas en las arcillas son una combinación de fenómenos como: puentes de hidrógeno, interacciones ión-dipolo y fuerzas de van der Waals. También pueden formar complejos con los contraiones de las arcillas o sufrir intercambios iónicos (van Olphen, 1977).

1.7.2. Las arcillas en la evolución química

Las arcillas han sido empleadas como catalizadores en muchas síntesis abióticas, la Tabla 5 presenta una revisión de experimentos prebióticos empleando arcillas.

El problema del Origen de la Vida había sido abordado desde muy diversas perspectivas. Sin embargo Bernal en 1951, propuso por primera vez que los compuestos orgánicos prebióticos pudieron ser adsorbidos en las arcillas, siendo concentrados y orientados para favorecer ciertas reacciones (Negrón-Mendoza y Navarro-González, 1990), o bien, dar protección a los compuestos formados. Bernal propuso que las arcillas podrían haber servido, en la interfase formada por la hidrosfera y la litosfera, como sitios de concentración y de catálisis de diferentes reacciones además de brindar un sitio de resguardo a las moléculas para evitar su degradación debido a la energía generada por las fuentes de irradiación. (Ponnamperuma *et al*, 1982).

Tabla 5. Formación de materiales poliméricos en presencia de arcillas minerales.

Reactantes	Productos	Arcilla
HCHO + NH ₃	Poliglicina	Kaolinita
+HCN		
Amino aciladenilatos	Polipéptidos	Montmorillonita
Glicina	Oligopéptidos	Kaolinita Bentonita
Ácido aspártico	Polímeros	Kaolinita
TMP + imidazol	Oligodesoxirri- bonucleótidos	Montmorillonita
TMP	Oligonucleótidos	Kaolinita

(Negrón-Mendoza *et al*, 1996).

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

1.8. Planteamiento del problema

Las arcillas son minerales cuya distribución tanto en el tiempo como en el espacio las hace candidatas perfectas como sólidos en los que las moléculas presentes en la Tierra primitiva debieron interactuar de manera constante. Mucho se ha discutido sobre el papel que dichos sólidos debieron jugar como superficies catalíticas, pero poco se ha investigado sobre el posible papel como sitios de protección para las moléculas. Por esta razón, este trabajo pretende determinar cuál es el papel que las arcillas pudieron desempeñar cuando moléculas tan importantes para los sistemas biológicos actuales, como son las bases púricas y pirimídicas, son sometidas a un campo de radiación intenso.

2. Parte experimental

En los experimentos realizados en química de radiaciones es necesario tener ciertos cuidados, tanto con el material empleado, como con los reactivos que se utilizan, ya que cualquier impureza puede cambiar el sistema en estudio y hacer sumamente complicado su análisis (Torres *et al*, 1983).

2.1. Purificación del agua

Existen varios procedimientos descritos en la literatura sobre la purificación del agua empleada en experimentos de química de radiaciones (Draganić y Draganić, 1971; Allen, 1961; Falhataziz y Dine, 1963). En este caso el agua fue tratada como se describe en el párrafo siguiente.

Se utilizó agua bidestilada comercial, se agregó 1 g de permanganato de potasio y 1 g de hidróxido de sodio por cada litro de agua, esta agua se destila y pasa a un matraz conteniendo 0.5 ml de ácido sulfúrico y 1 g de bicromato de potasio por litro de agua. El agua obtenida se destila nuevamente sin utilizar ningún reactivo. Los matraces se conectan por tuberías de vidrio para evitar cualquier riesgo de contaminación.

2.2. Reactivos químicos empleados

Las bases púricas y pirimídicas empleadas fueron de la marca Sigma. Todos los reactivos empleados fueron de la más alta pureza encontrada comercialmente.

La montmorillonita de sodio (Clave SWy-1) proviene del depósito de minerales del Departamento de Geología de la Universidad de Missouri, Columbia. El análisis por difracción de rayos X muestra una 2θ de 11.99 en estado puro (Figura 8).

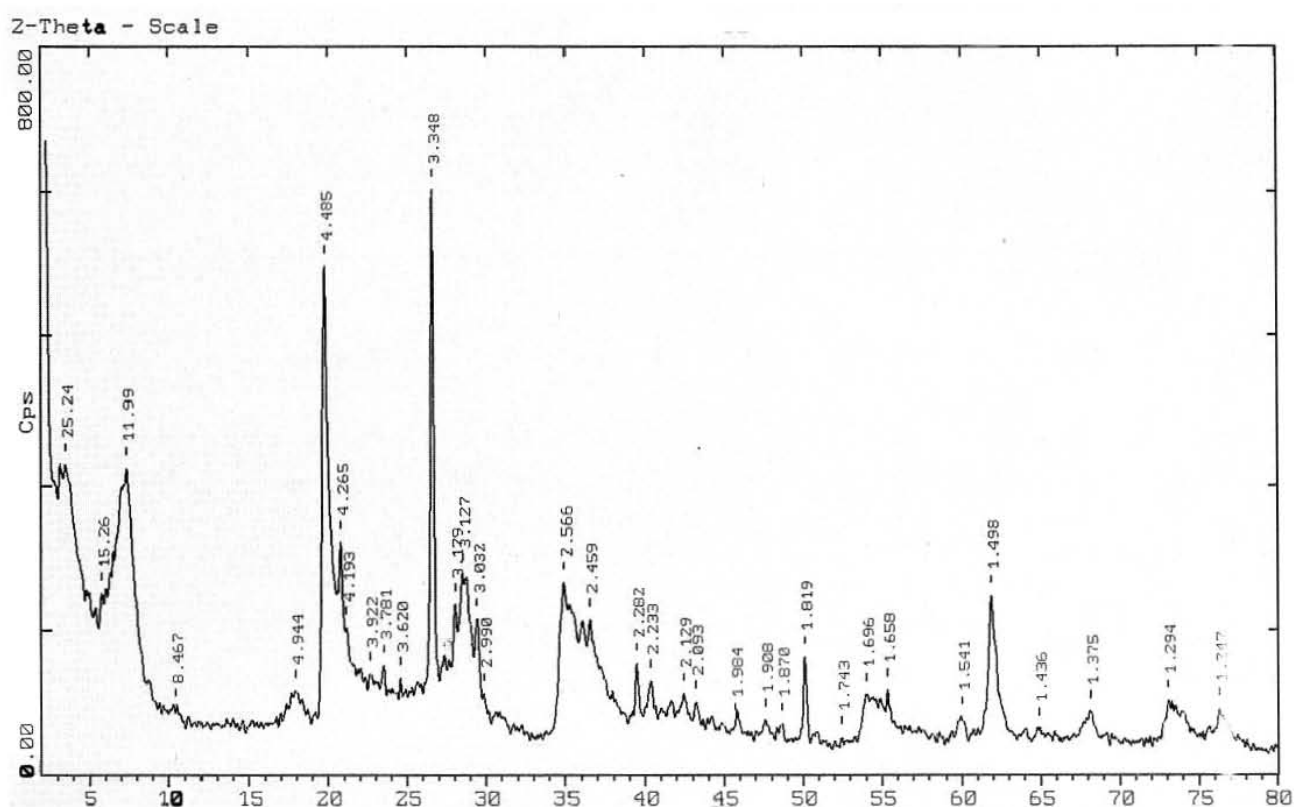


Figura 8. Difractograma de rayos de X de montmorillonita de sodio.

2.3. Limpieza del material de vidrio

Los restos de materia orgánica en el instrumental interfieren con la radiólisis, por lo que el material de vidrio se lavó antes de usarse sumergiéndolo por 30 minutos dentro de una disolución sulfonítrica. Posteriormente, fue enjuagado abundantemente, primero con agua corriente y después con agua tridestilada. Finalmente, fue sometido a tratamiento térmico a 250°C por 4 horas.

2.4. Dosimetría

Las muestras se irradiaron en un irradiador gamma (Gammabeam 651 PT), cargado con fuentes de ^{60}Co , que se encuentra ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. La estructura del irradiador se muestra en la Figura 9.

Para conocer las dosis a las que serían sometidas las muestras se realizó una dosimetría, siguiendo el procedimiento conocido como "Fricke modificado". Se usó este dosímetro debido a que la unidad de irradiación es de alta intensidad y este método posee un intervalo de dosis más amplio que el de Fricke (Perezgasga *et al*, 1988; Treviño *et al*, 1987). En esta dosimetría, la dosis de radiación se evalúa por la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} . Se utilizó una disolución de FeSO_4 (1×10^{-3} M), CuSO_4 (1×10^{-2} M), H_2SO_4 (5×10^{-3} M), empleando agua tridestilada en la preparación de la misma. Esta disolución se colocó en jeringas de vidrio, para irradiación, con capacidad para 50 ml y se irradió a diferentes tiempos. El análisis se realizó por espectroscopía, a 304 nm, midiendo el Fe^{3+} producido.

La dosis se calculó empleando la siguiente fórmula:

$$D=(N)(OD)100/(\epsilon)(\rho)(G)(f)10^3$$

Donde:

D = dosis

N = 6.022×10^{23} moléculas/mol

OD = densidad óptica

ϵ = extinción molecular = (2197)

ρ = densidad de la solución=1.024

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

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

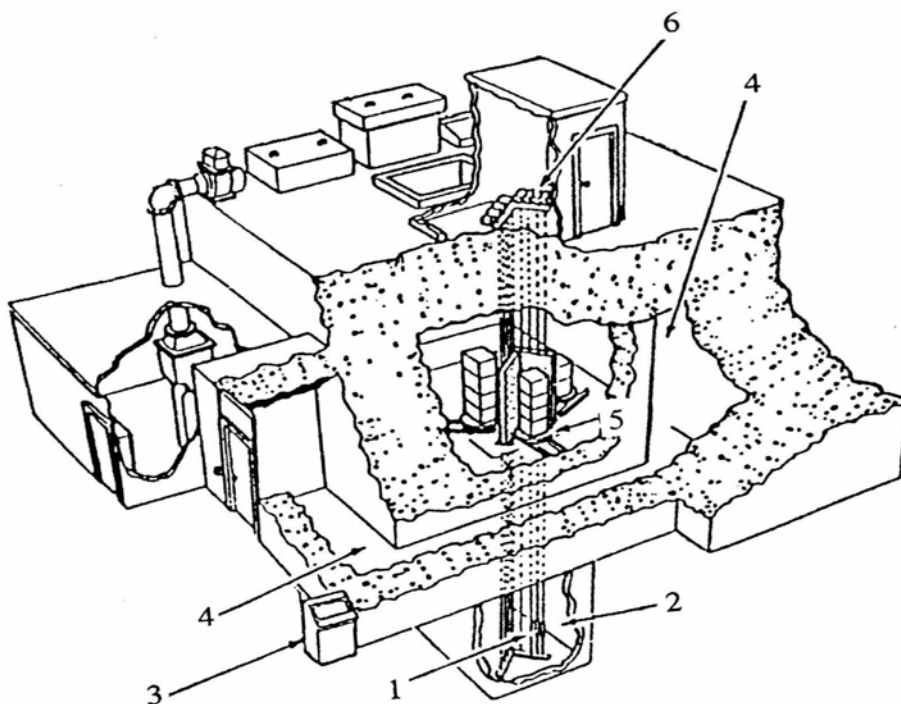


Figura 9. Vista esquemática del Gammabeam 651 PT, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.- 1.- Fuentes de cobalto-60 (25×10^3 Ci), 2.-Piscina de 5 m de profundidad para blindaje de la radiación; el blindaje es proporcionado por agua destilada, 3.-Consola de control, 4.-Laberinto de acceso con muros de concreto y piso falso de seguridad, 5.-Ubicación de la cámara de irradiación y sitios de los productos y muestras a irradiarse, 6.-Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactivas.

2.5. Determinación de la $\lambda_{m\acute{a}x}$

La longitud de onda donde se presenta el máximo de absorción ($\lambda_{m\acute{a}x}$) de cada una de las bases, se determinó en un espectrofotómetro de UV-VIS marca Varian modelo Cary 100 Scan, Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 10. La Tabla 6 presenta los valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ encontrados.

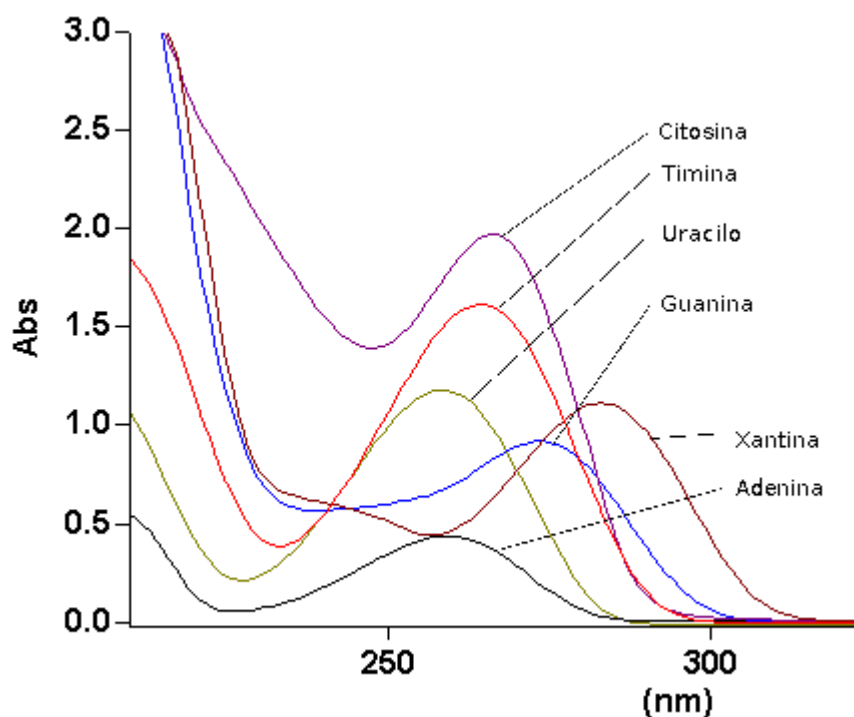


Figura 10. Espectros UV de base nitrogenadas.

Tabla 6. $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción de bases nitrogenadas

Base	$\lambda_{\text{máx}}$ [nm]
Xantina	283
Guanina	274
Citosina	266
Timina	264
Adenina	260
Uracilo	258

2.6. Curvas de calibración

Se prepararon disoluciones de las bases a diferentes concentraciones, éstas sirvieron como estándares para determinar la relación entre el área de los picos cromatográficos y la concentración de las disoluciones (Figura 11). Una vez realizadas las curvas se encontró una relación lineal entre un rango de concentraciones de 1×10^{-4} y 3×10^{-6} M. El límite superior corresponde a la concentración de trabajo inicial, mientras que el límite inferior corresponde al límite de detección, es decir, a la concentración mínima en la que el área del analito es tres veces mayor que el nivel de ruido del cromatograma.

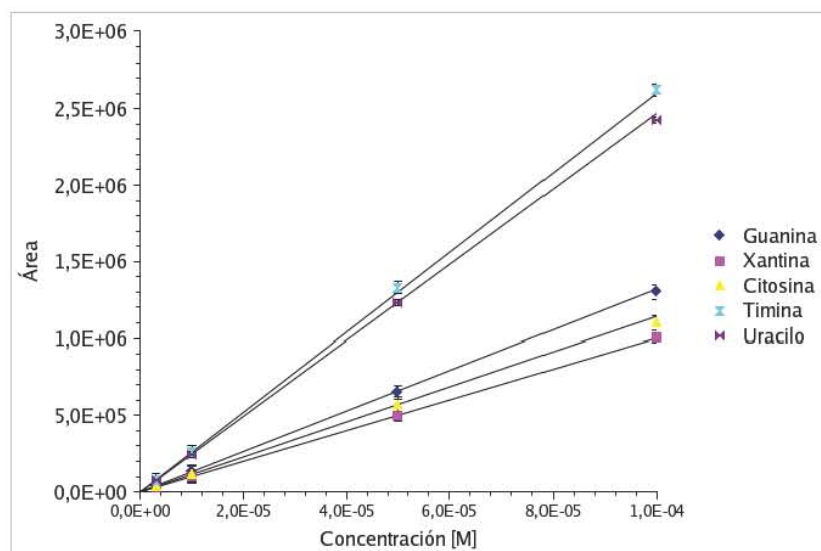


Figura 11. Curvas de calibración.

2.7. Análisis de las muestras

Se empleó un cromatógrafo de líquidos marca Varian, modelo 8055, con una columna de fase reversa Restek Ultra IBD 150 x 4.6 mm, tamaño de partícula de 5 μ , tamaño del poro de 100 Å. La fase móvil fue una mezcla de 20 mM de acetato de amonio, pH 5.8: metanol (97.5:2.5). El flujo se mantuvo constante en 1.0 ml/min. Se empleó un detector de UV-VIS, marca Varian, modelo UV-50 acoplado al cromatógrafo.

2.8. Arreglo experimental

Este trabajo se dividió en tres partes: I) estudios de adsorción de las bases en arcilla, II) estudios de desorción de las bases de la arcilla y III) radiólisis de las bases en disolución y de las bases-arcilla en suspensión.

2.8.1. Estudios de adsorción de las bases púricas y pirimídicas en montmorillonita de sodio

Primeramente se estudió la adsorción de las bases púricas (guanina, xantina) y pirimídicas (citosina, timina y uracilo), con la finalidad de determinar el porcentaje de la base que es adsorbido por la montmorillonita de sodio.

Las muestras se prepararon con 3.0 ml de una disolución 1.0×10^{-4} M de la base nitrogenada, a la que se le agregaron 100 mg de montmorillonita de sodio y se ajustó el pH a 2, ya que este es el pH óptimo de adsorción (Serrato Díaz, 1996). Esta disolución se mantuvo en agitación durante 30 min para permitir la adsorción de la base. Posteriormente, el sólido se separó por centrifugación a 10,000 rpm.

2.8.2. Estudios de desorción de las bases púricas y pirimídicas en montmorillonita de sodio

Al sólido obtenido en la sección anterior, se le agregaron 3.0 ml de disolución de hidróxido de sodio 0.1M. La mezcla se mantuvo en agitación por 1 hora, al término de la cual se separó el sólido por centrifugación. Para garantizar una extracción completa, el proceso se repitió tres veces para cada muestra.

2.8.3. Radiólisis de las bases en disolución y de las bases-arcilla en suspensión

Las muestras con las bases libres en disolución, se prepararon con 3.0 ml de la disolución con concentración 1.0×10^{-4} M de la base nitrogenada respectiva; el pH de la muestra se ajustó a 2. A estas muestras se les desalojó el oxígeno disuelto burbujeando argón por 30 minutos. Posteriormente, fueron selladas e irradiadas a diferentes dosis. Las dosis empleadas estuvieron entre 0.4 y 24.4 kGy a una intensidad de dosis de 2.1 kGy/h. Después de irradiadas las muestras fueron analizadas por cromatografía de líquidos de alta resolución (Figura 12).

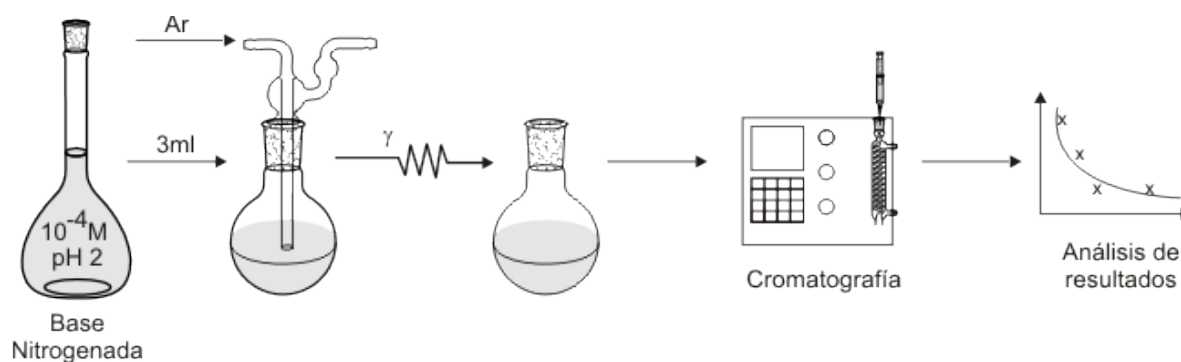


Figura 12. Diseño experimental para las muestras sin arcilla.

Las muestras con las bases adsorbidas en arcilla en suspensión, se prepararon como se describe en el apartado 2.8.1. Al igual que a las muestras sin arcilla, se les desalojó el oxígeno antes de ser irradiadas.

Posteriormente, las bases adsorbidas fueron recuperadas como se describe en el apartado 2.8.2. Los sobrenadantes fueron analizados por cromatografía de líquidos de alta resolución (Figura 13).

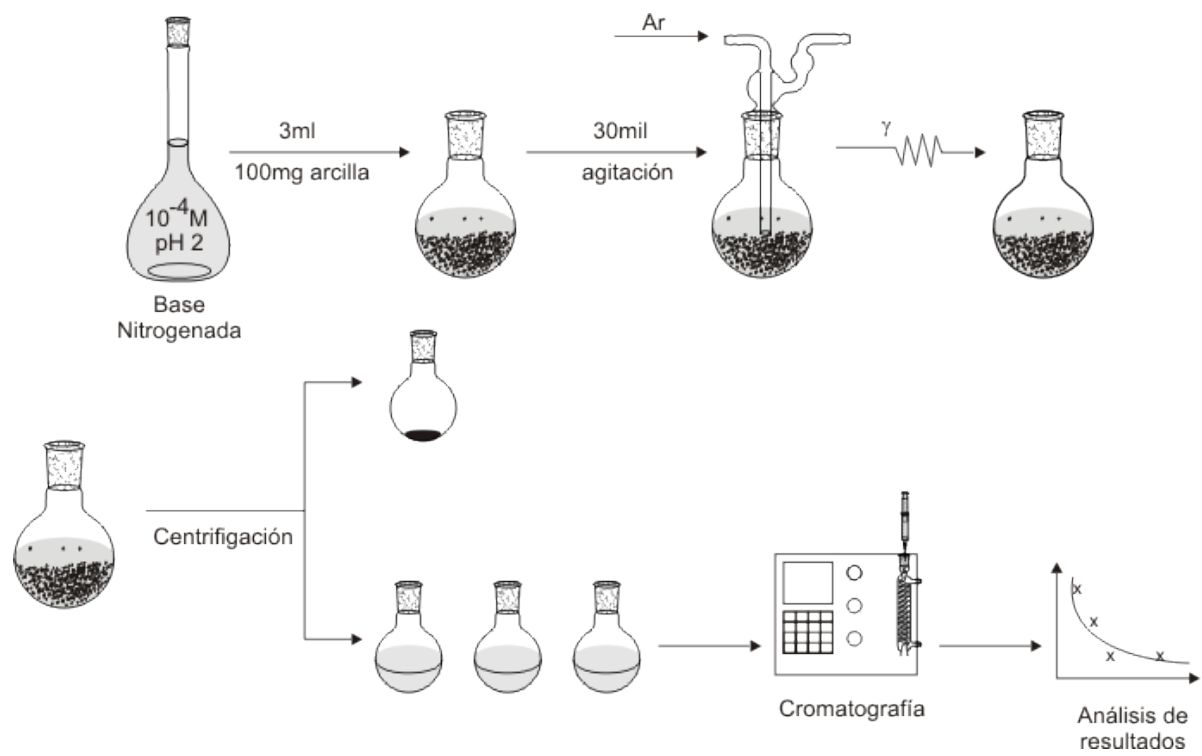


Figura 13. Diseño experimental para las muestras con arcilla.

3. RESULTADOS

3.1. Estudios de adsorción de las bases púricas y pirimídicas en la montmorillonita de sodio.

Existe un comportamiento diferencial en la adsorción de las bases nitrogenadas en la arcilla. Las bases púricas estudiadas se adsorbieron totalmente en la arcilla (guanina y xantina), en la caso de la xantina también se ensayó la adsorción y la radiólisis de xantina-arcilla a pH=1 por razones que se explicarán más adelante.

Tabla 7. Porcentaje de adsorción de las bases púricas y pirimídicas estudiadas

Base nitrogenada	Adsorción (%)
Púricas	
Xantina	100 ± 4*
Guanina	100 ± 4
Pirimídicas	
Citosina	100 ± 5
Timina	30 ± 3
Uracilo	0

- La adsorción no mostró variación en los pH estudiados.

Para el grupo de las bases pirimídicas sólo la citosina se adsorbió al 100%, la timina y el uracilo se adsorbieron un 30 y 3%, respectivamente, no obstante el porcentaje de

adsorción de uracilo correspondió al límite de detección, por lo que en términos prácticos se considero que no hubo adsorción. La Tabla 7 muestra el porcentaje de sustrato orgánico adsorbido en la arcilla después de 30 min de agitación.

3.2. Estudios de desorción de bases púricas y pirimídicas en la montmorillonita de sodio

En todos los casos se realizaron tres extracciones con hidróxido de sodio (0.1M) para obtener una recuperación del 100% de la base adsorbida. Aún para la timina, que presenta una baja adsorción, se logró la recuperación total de la base adsorbida.

3.3. Radiólisis de las bases en disolución y de las bases-arcilla en suspensión

Los porcentajes de supervivencia de las bases fueron determinados de la siguiente manera:

a) para las muestras sin arcilla, $(C_f/C_i) \times 100$, donde C_f es la concentración después de la irradiación y C_i es la concentración inicial. b) para las muestras con arcilla, $(C_{f1} + C_{f2} + C_{f3})/C_i \times 100$, donde C_{f1} , C_{f2} , C_{f3} son las concentraciones de las extracciones posteriores a la irradiación y C_i es la concentración inicial; con estos porcentajes se construyeron las siguientes gráficas (Figuras 14 a 19).

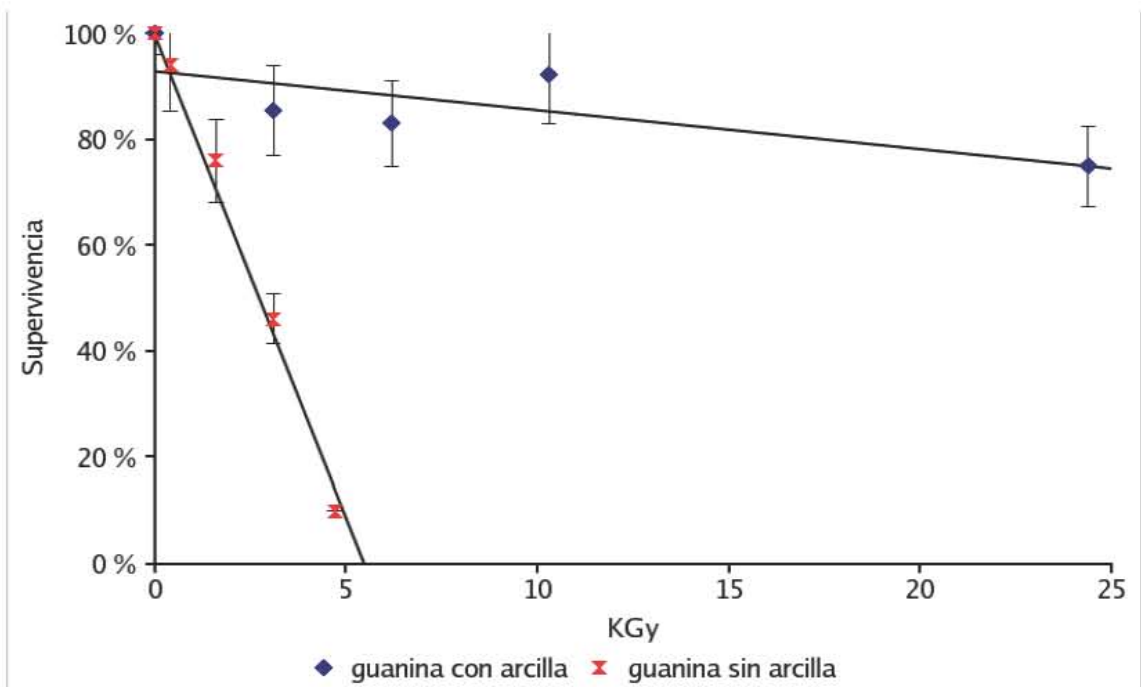


Figura 14. Porcentaje de supervivencia de guanina en función de la dosis.

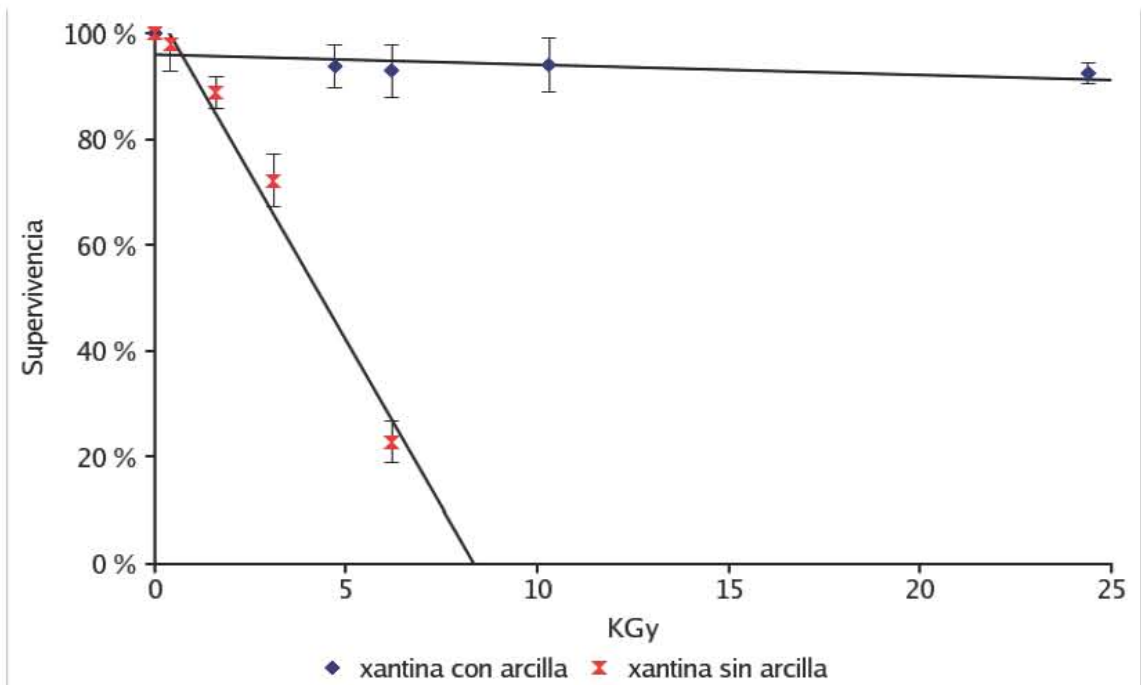


Figura 15. Porcentaje de supervivencia de xantina en función de la dosis (pH = 2).

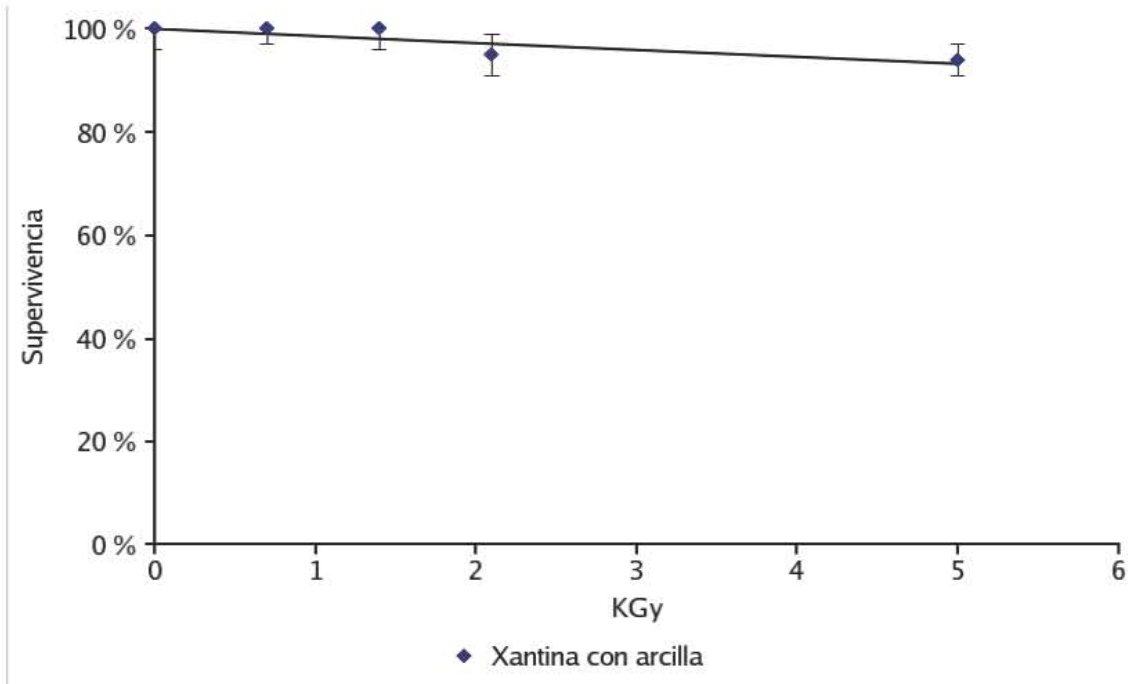


Figura 16. Porcentaje de supervivencia de xantina en función de la dosis (pH = 1).

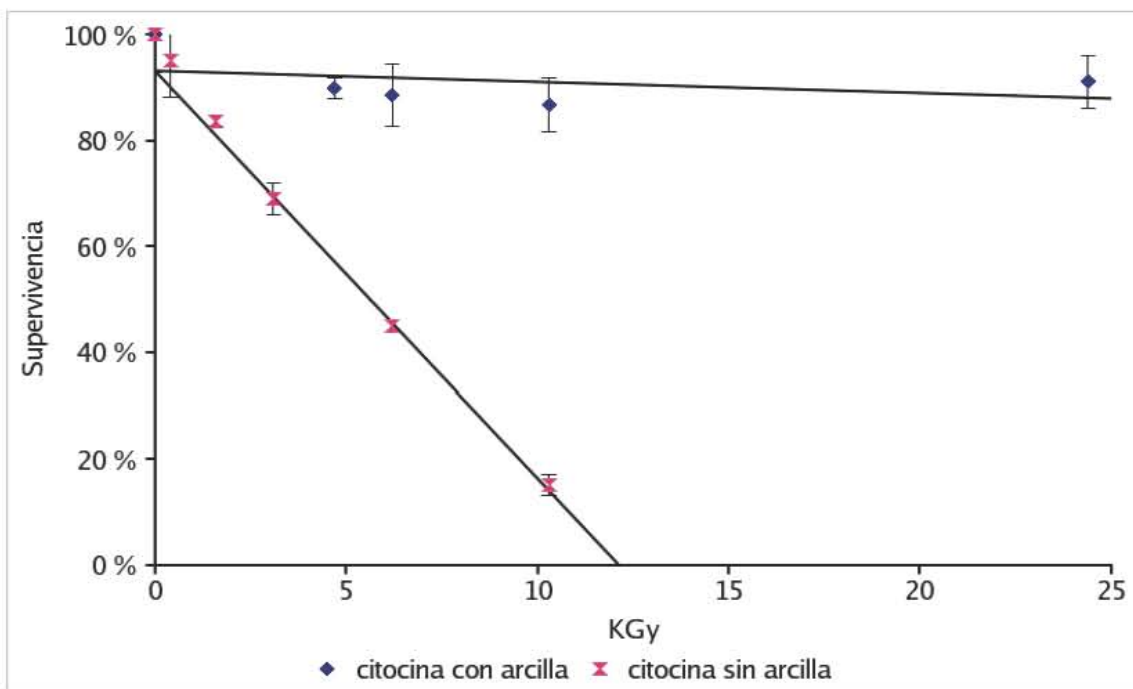


Figura 17. Porcentaje de supervivencia de citosina en función de la dosis.

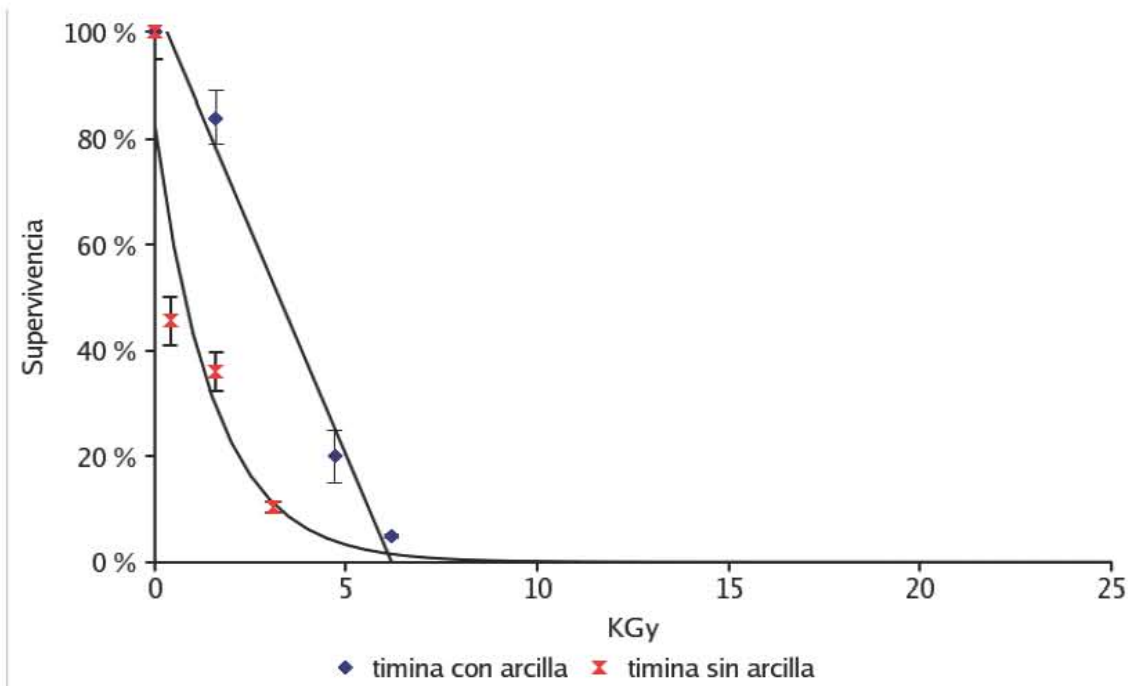


Figura 18. Porcentaje de supervivencia de timina en función de la dosis.

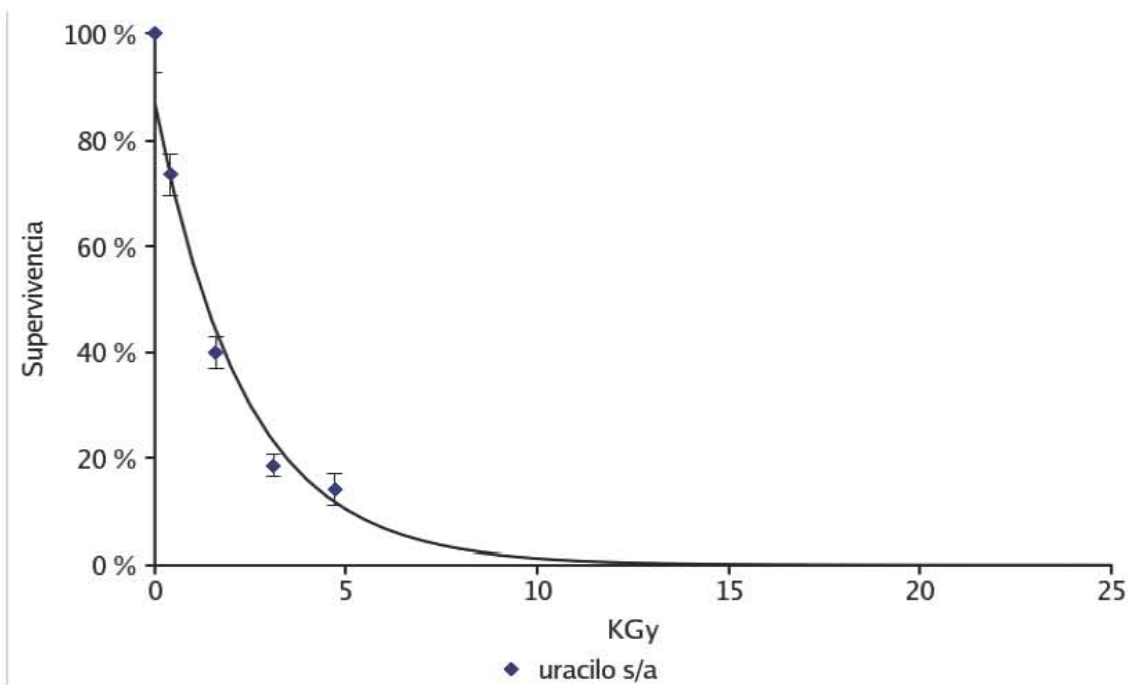


Figura 19. Porcentaje de supervivencia de uracilo en función de la dosis.

En todos los casos donde las bases son adsorbidas por la arcilla (guanina, xantina, citosina y timina) se observa que los porcentajes de supervivencia a la radiación ionizante son mayores que cuando se irradian libre en disolución.

Otro resultado que puede observarse, es que en los casos de las bases que son adsorbidas el 100% (guanina, xantina, citosina) la diferencia entre los sistemas con y sin arcillas son mayores, comparados con la timina que es adsorbida un 30%.

El valor G (rendimiento radiolítico) se refiere a la cantidad de moléculas transformadas por cada 100 eV absorbidos. Es una medida que permite comparar la estabilidad o la sensibilidad de un compuesto a la radiación ionizante, independientemente de las condiciones empleadas, como la tasa de dosis, la concentración o el estado físico. El procedimiento para calcular los valores G fue el siguiente: a) para las muestras sin arcilla, $\left(\frac{(C_i - C_f)(6.023 \times 10^{23})(100)}{(Gy)(6.245 \times 10^{18})}\right)$, donde C_i es la concentración inicial, C_f es la concentración final, Gy es la dosis en Gray. b) para las muestras con arcilla, $\left(\frac{C_i - (C_{f1} + C_{f2} + C_{f3})(6.023 \times 10^{23})(100)}{(Gy)(6.245 \times 10^{18})}\right)$, donde C_i es la concentración inicial, C_{f1} , C_{f2} , C_{f3} son las concentraciones de las extracciones posteriores a la irradiación. Las gráficas de rendimiento radiolítico para las diferentes moléculas se muestran en las Figuras 20 a 24.

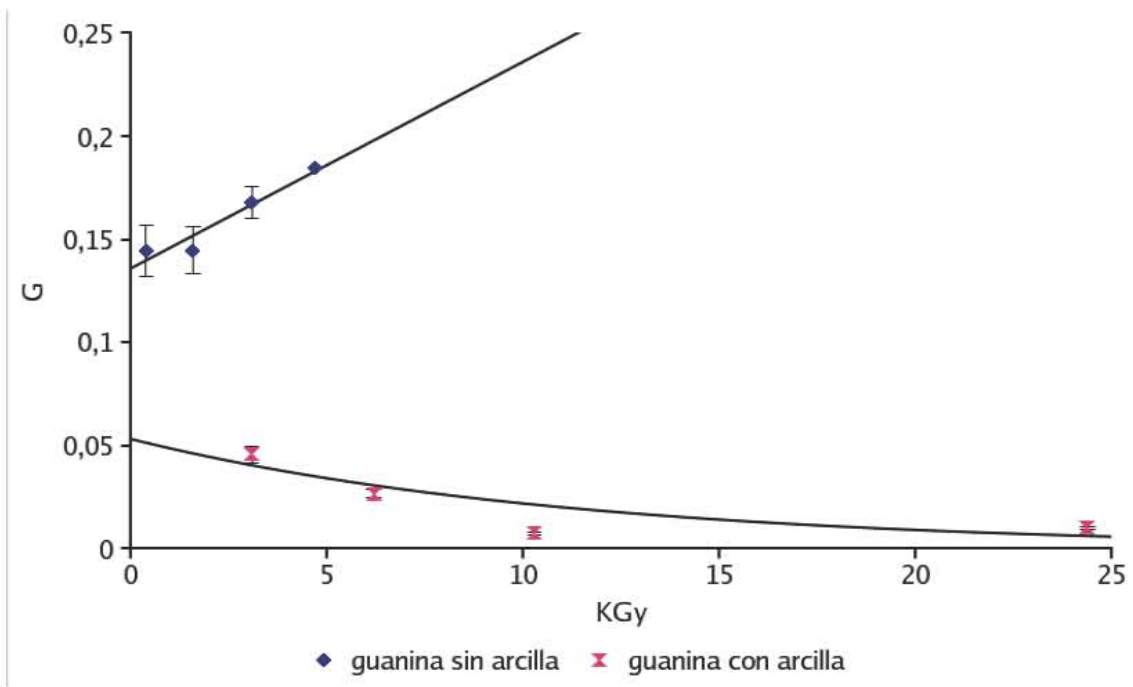


Figura 20. Gráfica de G(-guanina) en función de la dosis.

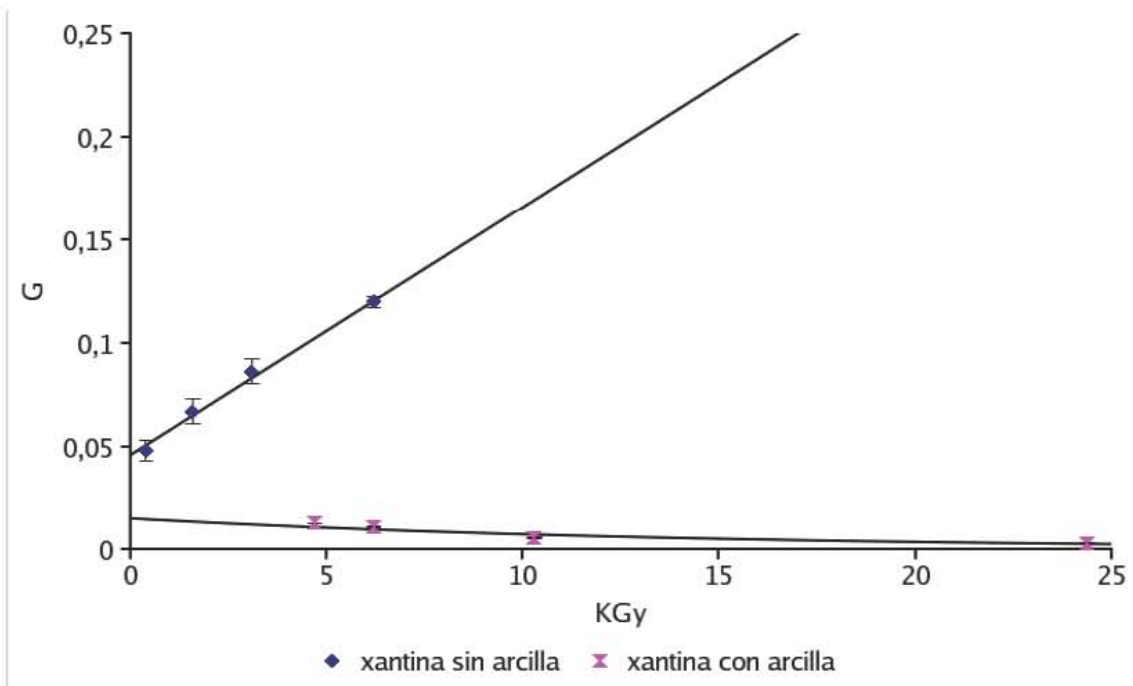


Figura 21. Gráfica de G(-xantina) en función de la dosis.

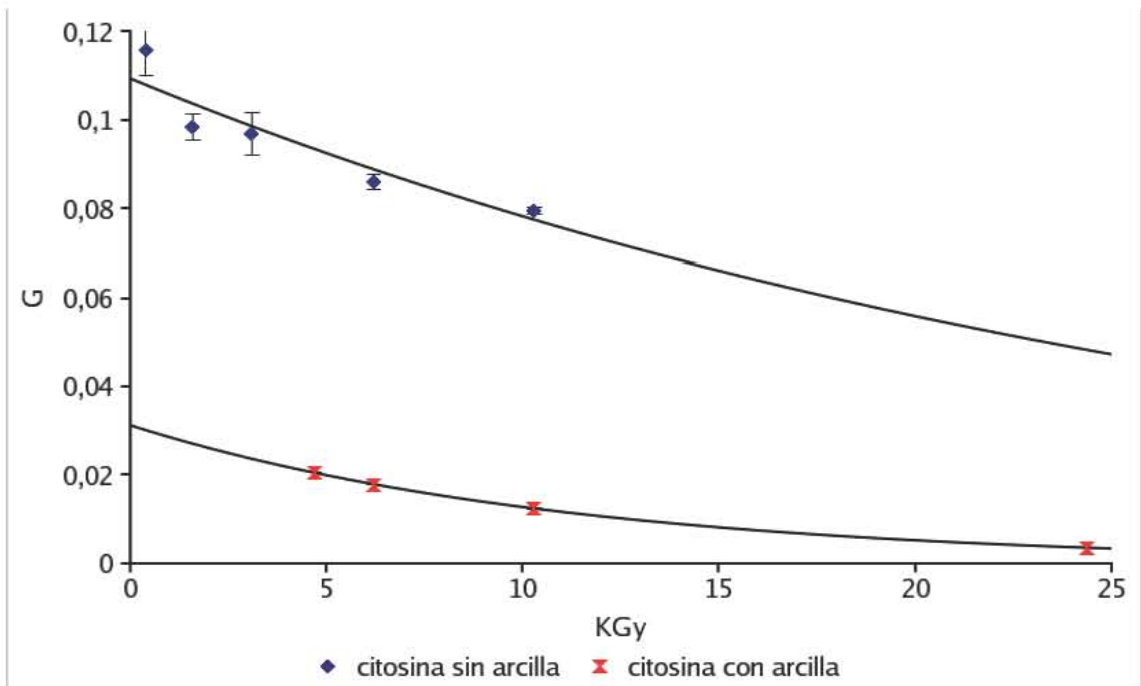


Figura 22. Gráfica de G(-citosina) en función de la dosis.

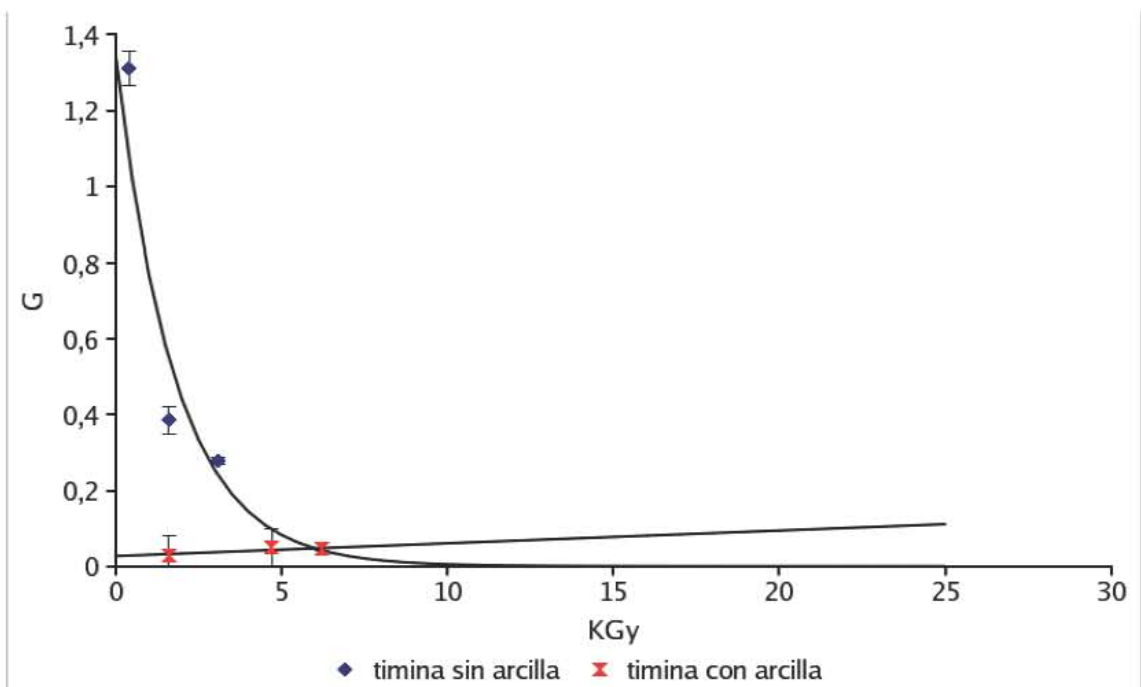


Figura 23. Gráfica de G(-timina) en función de la dosis.

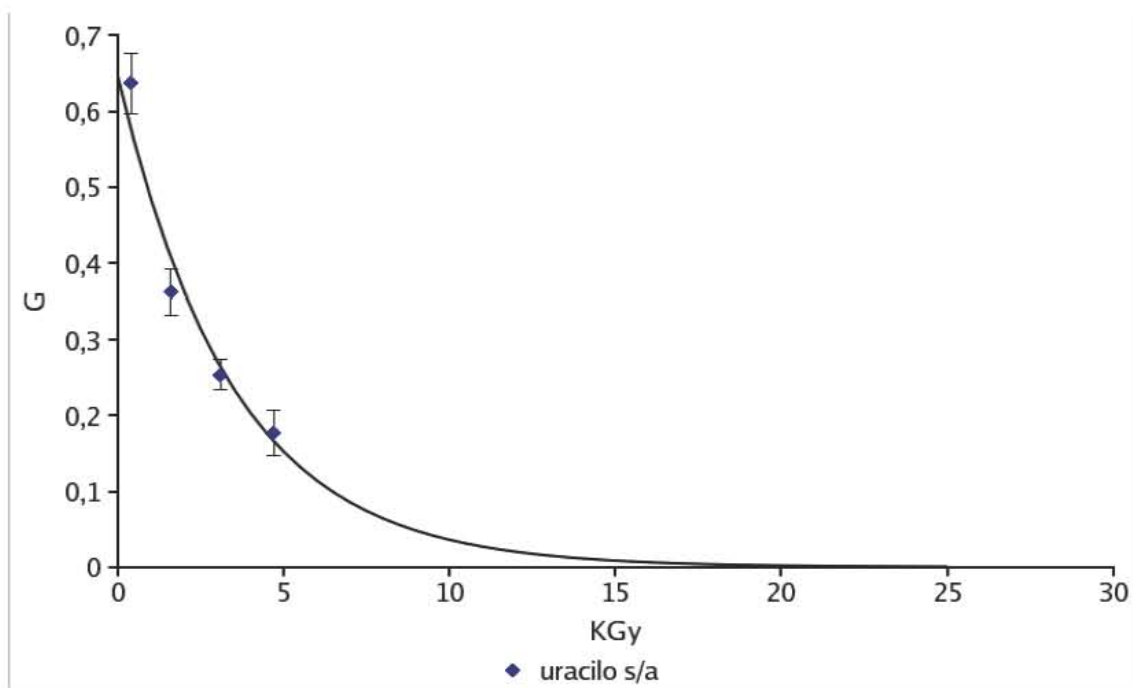


Figura 24. Gráfica de G(-uracilo) en función de la dosis.

Los rendimientos radiolíticos son menores en los sistemas con arcillas, que los obtenidos en los sistemas donde la arcilla no está presente. Esto hecho significa que un número menor de moléculas de la base nitrogenada se transforma cuando la base se encuentra adsorbida en la montmorillonita.

Extrapolando el valor de G a dosis cero en las gráficas anteriores, obtenemos el valor del rendimiento radiolítico estándar (G_0), que es un indicador de la estabilidad de las bases a la acción de la radiación ionizante. La Tabla 8 muestra el valor de G_0 de las bases púricas y pirimídicas estudiadas en ambos sistemas, libres y en presencia de arcilla.

Tabla 8. G_0 de descomposición de las bases púricas y pirimídicas

Base nitrogenada	$G_0(-\text{base})$	$G_0(-\text{base-arcilla})$
Púricas		
Guanina	0.14	0.05
Xantina	0.05	0.02
Pirimídicas		
Timina	1.35	0.03
Uracilo	0.65	--
Citosina	0.11	0.03

Cuando a las bases nitrogenadas se les ordena de acuerdo a sus valores de G_0 , con la finalidad de comparar su sensibilidad a la radiación, se observa que para los sistemas sin arcilla la estabilidad de la base a los efectos de la radiación es: xantina > citosina > guanina > timina. Para los sistemas con arcilla la relación cambia a xantina > citosina > timina > guanina. Otro hecho es que las diferencias entre la sensibilidad a la radiación de las bases en los sistemas sin arcilla es mayor que en los sistemas con arcillas donde los valores de G_0 tienen una mayor similitud entre sí.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Existen dos retos a los que se enfrenta la teoría de la evolución química. El primero es explicar cómo las moléculas producidas en las primeras etapas lograron concentrarse lo suficiente para favorecer reacciones y producir moléculas cada vez más complejas, por ejemplo, las reacciones de polimerización.

El segundo desafío consiste en explicar cómo pudieron sobrevivir las moléculas. Las moléculas producidas abióticamente debieron, necesariamente, escapar de la acción degradante de las fuentes de energía que las formaron para poder, de este modo, permanecer en el medio. Es decir, no basta que las moléculas se formen, pues la misma energía que las originó podría degradarlas rápidamente.

Para intentar encontrar una explicación a estas dos interrogantes se ha propuesto un sistema multifase (líquido-sólido) que simula un ambiente primitivo. En este experimento se propone el uso de un sólido muy abundante en la Tierra: una arcilla, y soluciones diluidas de las moléculas a estudiar.

4.1. Las arcillas como agentes concentradores de moléculas

En la actualidad, se reconoce la importancia que tuvieron las superficies minerales en el proceso de evolución química. En la mayoría de los modelos de síntesis prebiótica se emplean carbonatos, fosfatos o arcillas, entre otros; para simular la parte mineral de los

sistemas heterogéneos. En casi todos estos experimentos, los minerales son usados como agentes catalizadores (Hazen, 2005). Sin embargo, también pueden funcionar como agentes concentradores de moléculas orgánicas, como propuso J. D. Bernal por primera vez en 1951. Es necesario decir que los minerales arcillosos son abundantes no sólo en la Tierra, también son conspicuos en otros muchos cuerpos en el Universo (granos en el medio interestelar, satélites, cometas, meteoritos).

Rutherford *et al*, (1997), estimaron que el área superficial estándar específica para la montmorillonita de sodio es de $64 \text{ m}^2/\text{g}$. Cuando estos datos son aplicados a los experimentos realizados en esta investigación, en los cuales se emplearon 100 mg de montmorillonita de sodio y 3 ml de disolución 10^{-4} M de las bases nitrogenadas, se puede estimar que el volumen del espacio interlaminaar es de $6.4 \times 10^{-6} \text{ dm}^3$. Lo anterior basándonos en los estudios de difracción de rayos X y considerando que el canal interlaminaar tiene una amplitud de 10 \AA . Por lo tanto, la concentración final que tendría la base cuando se le adsorbe en la arcilla es de $4.7 \times 10^{-2} \text{ M}$ (en caso de que se adsorba totalmente). Es decir, que considerando la concentración inicial (10^{-4}) y la final (4.7×10^{-2}), la arcilla concentraría a la molécula aproximadamente 470 veces.

Esta propiedad de la arcilla de concentrar a las moléculas, resulta muy importante dentro del contexto de la evolución química, sobre todo cuando tomamos en cuenta que numerosos análisis del escenario de la sopa primigenia, propuesto por Oparin-Haldane, estiman que las concentraciones de moléculas de importancia prebiótica debieron ser muy bajas, del orden de 10^{-9} M . Algunos autores calculan que para el caso de la glicina, por ejemplo, su concentración debió de haber sido del orden de 10^{-11} M . Estas concentraciones son muy bajas para que moléculas como los aminoácidos, o bien, bases púricas y pirimídicas, se hayan visto involucradas en reacciones de polimerización (Shapiro, 1986 y Hulett, 1969).

Sin embargo, en cuerpos de agua pequeños, las moléculas formadas por procesos prebióticos, pudieron ser adsorbidas por las arcillas que forman el fondo. Las moléculas pudieron acumularse, hasta alcanzar concentraciones que favorecieron reacciones que condujeron al aumento en la complejidad de estas moléculas.

4.2. Adsorción/desorción de bases púricas y pirimídicas

Existen varios factores que determinan la dinámica de adsorción-desorción de las moléculas, entre los más importantes se encuentran, la naturaleza de las moléculas y el pH. Por ejemplo, los aminoácidos y los péptidos al interactuar con la arcilla forman un complejo orgánico-arcilla, de una capa dentro del canal interlaminar.

La capacidad de adsorción de las bases nitrogenadas se puede explicar en función de sus especies predominantes a pH ácido. Si calculamos las fracciones de las especies en función del pH, empleando los valores de pKa de la Tabla 9, la guanina y la citosina se encuentran protonadas prácticamente en su totalidad a pH=2. Sin embargo, la xantina se encuentra protonada en un 50%, por lo que para aumentar la fracción de moléculas protonadas de esta última base, se ensayó la radiólisis de xantina adsorbida en arcilla a pH=1. Los resultados obtenidos no muestran una diferencia en la capacidad de adsorción o bien en la radiólisis de esta base nitrogenada.

Podemos observar que las bases que son adsorbidas en su totalidad en la montmorillonita, son aquellas que a pH=2 se encuentran protonadas, o parcialmente protonadas (guanina, xantina, citosina) y por lo tanto se intercambian fácilmente por el catión del canal interlaminar (Figuras 25 a 27).

Sin embargo, aunque el principal mecanismo de adsorción en la montmorillonita de sodio, es el intercambio iónico, también se presentan fuerzas intermoleculares, que le

permiten a estas especies, ocupar los espacios disponibles entre las capas de bases nitrogenadas que actúan directamente con la estructura de la arcilla (Figura 28), lo que explica una mayor adsorción de la que se esperaría por el número de equivalentes teóricos (Serrato Díaz, 1996)

Tabla 9. *pKa* y sitios de ionización de las base púricas y pirimídicas.

Base	pKa	Sitios de ionización
Guanina	pK ₁ = 4	N ₍₇₎ H ⁺
	pK ₂ = 9.3	N ₍₁₎ ⁻ / N ₍₉₎ ⁻
Xantina	pK ₁ = 2	N ₍₇₎ H ⁺
	pK ₂ = 7.5	C ₍₆₎ O ⁻
	pK ₃ = 11.8	C ₍₂₎ O ⁻
Citosina	pK ₁ = 4	N ₍₃₎ H ⁺ / C ₍₄₎ NH ₃ ⁺
	pK ₂ = 12	C ₍₂₎ O ⁻
Uracilo	pK ₁ < 0.5	?
	pK ₂ = 9.6	C ₍₄₎ O ⁻
	pK ₃ = 13	C ₍₂₎ O ⁻
Timina	pK ₁ < 0.5	?
	pK ₂ = 9.6	C ₍₄₎ O ⁻
	pK ₃ = 13	C ₍₂₎ O ⁻

Izatt *et al*, 1971.

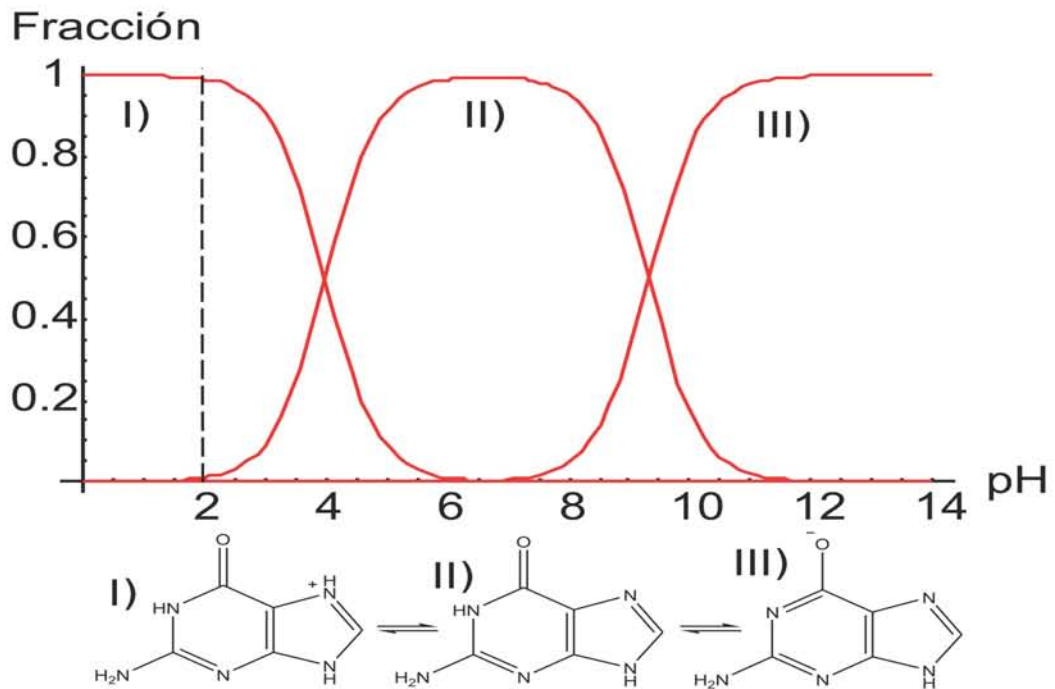


Figura 25. Diagrama de distribución de especies de guanina en función del pH.

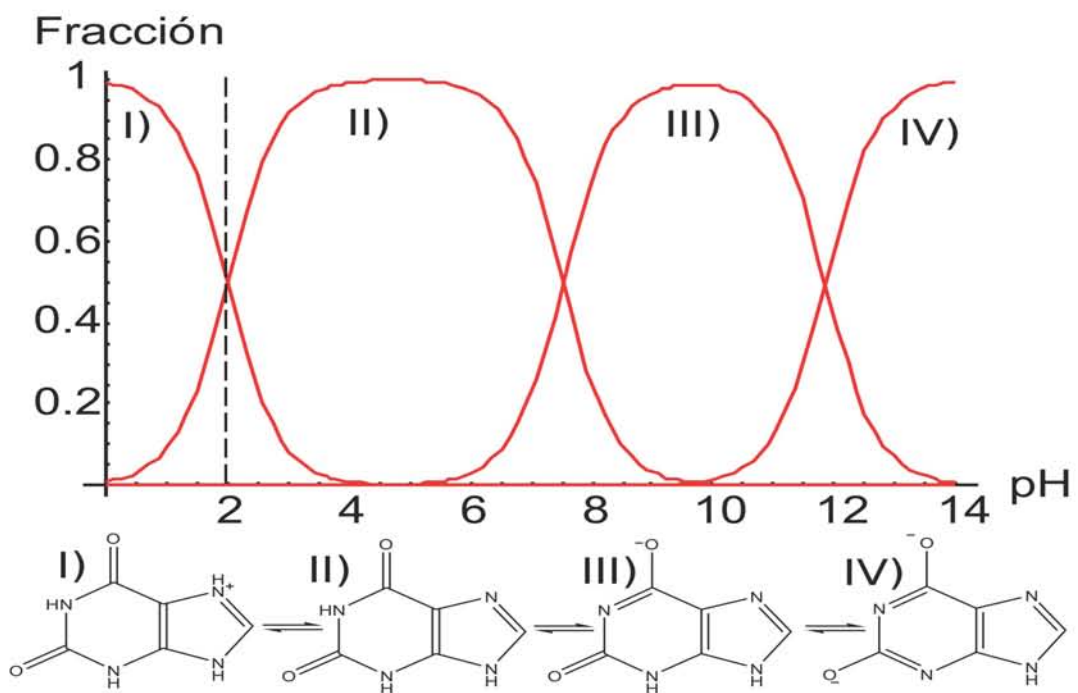


Figura 26. Diagrama de distribución de especies de la xantina en función del pH.

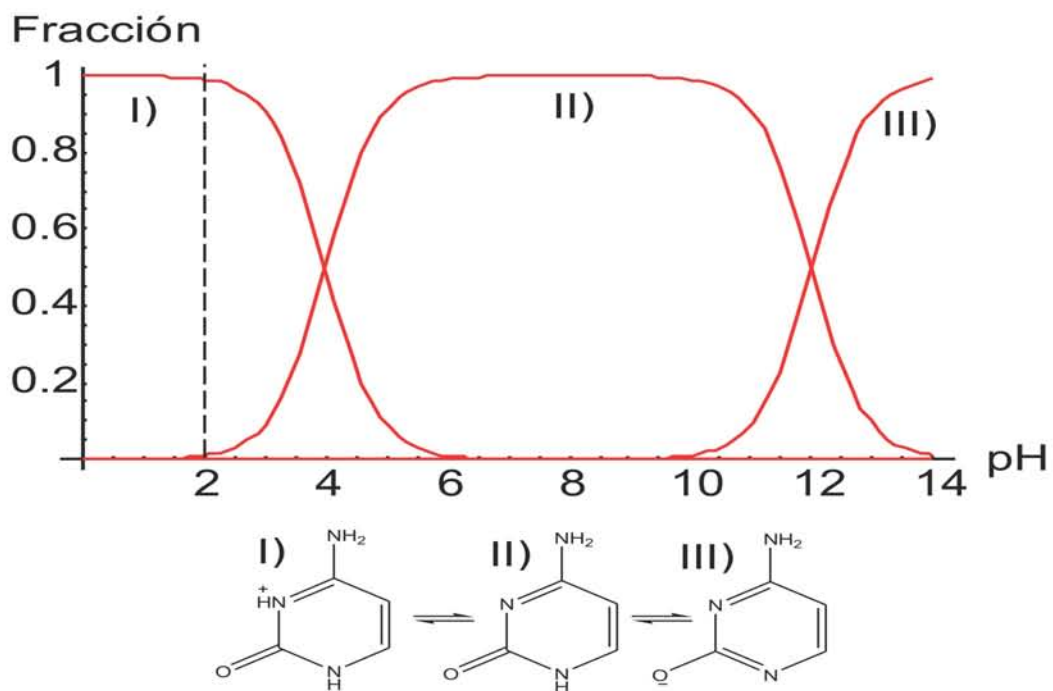


Figura 27. Diagrama de distribución de especies de citosina en función del pH.

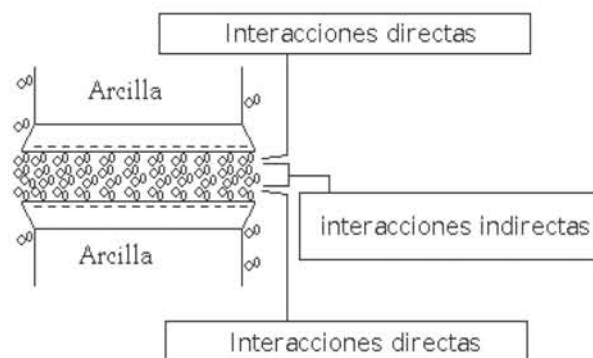


Figura 28. Interacciones de las bases con la arcilla.

Para la timina y el uracilo existen datos experimentales, en los que se propone el equilibrio entre una especie protonada y la especie neutra a valores de $\text{pK}_a < 0.5$; sin embargo, no hay evidencias concluyentes sobre el valor exacto y los sitios de protonación. Se tienen otros dos valores de ionización, el primero de ellos corresponde a $\text{pK}_a_2 = 9.6$ y el otro $\text{pK}_a_3 = 13$ (Izatt *et al*, 1971). Si se consideran estos tres valores para construir la gráfica

de predominio o de distribución de especies en función del pH (Figura 29), nos damos cuenta de que al pH experimental (2), la totalidad de las moléculas de ambas bases se encuentran neutras. Por lo tanto, el intercambio catiónico entre la molécula orgánica y el sodio de la montmorillonita, no se ve favorecido, y no son adsorbidas fácilmente como en los otros casos.

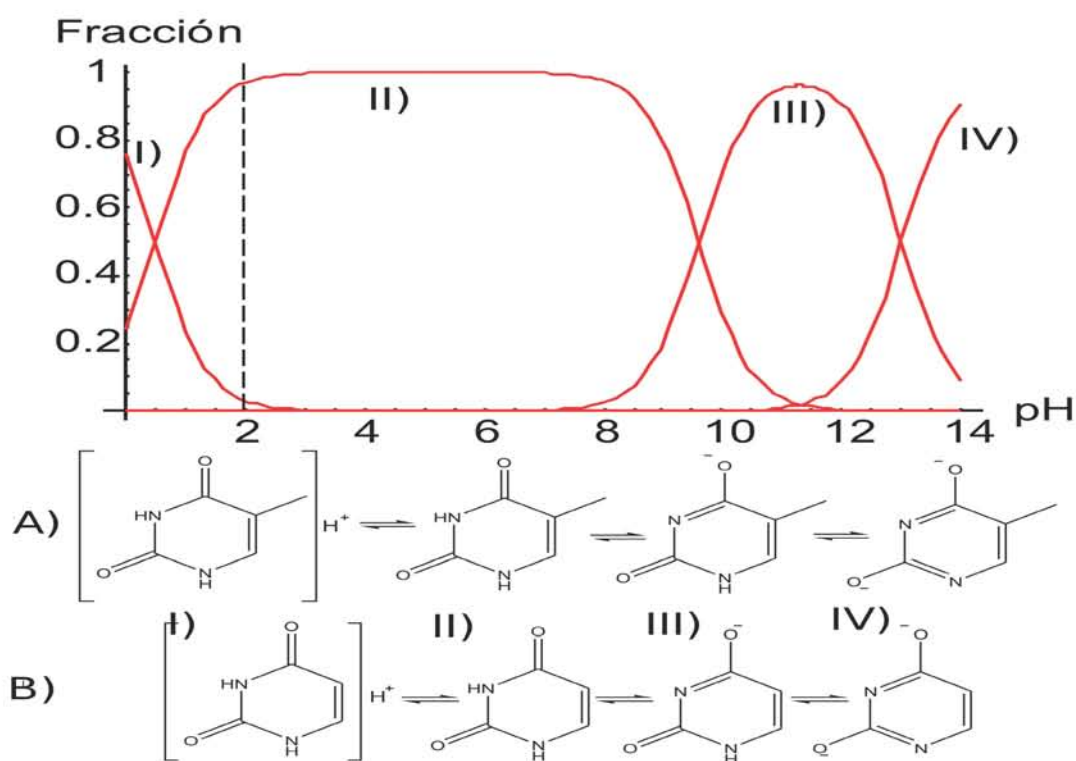


Figura 29. Diagrama de distribución de especies de A) timina y B) uracilo en función del pH.

Una revisión de los datos de adsorción de compuestos de relevancia biológica, muestra que la mayoría se adsorben a pH ácido y en algunos casos la adsorción es prácticamente nula a pH=8 (Negrón-Mendoza et al, 1996). Sin embargo, éste último es el mismo intervalo de pH que se cree tuvieron los océanos en la Tierra primitiva (Sillén, 1967 y Mosqueira *et al*, 1996). No obstante, autores como Walker (1985), proponen la formación de ácido carbónico y fórmico por adsorción de dióxido de carbono atmosférico en agua; el desplazamiento de los equilibrios de estas reacciones pudieron ocasionar cambios de pH, sobretodo en cuerpos de agua pequeños, donde la dinámica de flujo y evaporación de agua pudieron permitir variaciones grandes y rápidas en el pH de estos microambientes.

Favoreciendo la adsorción y/o desorción de moléculas en disolución en los sustratos arcillosos.

Por otro lado, es importante señalar, que en estado natural, la montmorillonita puede contener mezclas de cationes minerales en el canal interlaminar. Dependiendo de este catión, la adsorción de moléculas en el canal se ve modificada, debido a la aparición de otros tipos de mecanismos de adsorción, como la formación de complejos con el catión interlaminar.

4.3. El efecto de la montmorillonita de sodio en la radiólisis de las bases púricas y pirimídicas

Los resultados obtenidos, por la irradiación de las principales bases púricas y pirimídicas presentes en los seres vivos, indican que las bases adsorbidas en la arcilla presentan un rendimiento radiolítico estándar (G_0) menor que las que se encuentran libres en disolución, y por lo tanto son más estables a la radiación. Este hecho se evidencia claramente al observar los porcentajes de supervivencia de las bases nitrogenadas en función de la dosis.

Estudios similares, con adenina y montmorillonita de sodio, realizados por Serrato Díaz (1996), Guzmán Marmolejo (2003) y Perezgasga *et al* (2005), demuestran que, por un lado, la adsorción de ésta base se realiza a pH ácido, mientras que, por otro lado, la desorción se efectúa a pH básico y el rendimiento radiolítico también se ve afectado. Los valores de G_0 para los sistemas sin arcilla tienen valores de 0.5 y con arcilla de 0.02. Lo que coloca a la adenina (sin arcilla) como una base medianamente sensible en relación con las demás bases estudiadas, mientras que al estar absorbida en la montmorillonita, el valor de G_0 disminuye, y es similar al obtenido por el resto de las bases cuando interactúan con la

arcilla.

El efecto protector de la arcilla sobre las bases nitrogenadas adsorbidas, puede explicarse por dos razones. Primero, en las muestras de las bases nitrogenadas en disolución, la energía es depositada principalmente en las moléculas de agua, por lo que son los productos de la radiólisis del agua los que interactúan con las bases nitrogenada. Sin embargo, en los sistemas con arcilla la probabilidad de que los fotones depositen su energía en las moléculas de las bases nitrogenadas, es menor. ya que además del agua, la arcilla absorbe la energía que le depositan los fotones en su paso por el sistema, ésta se excita y distribuye la energía por su estructura cristalina, o bien a las moléculas de agua del medio. Por lo tanto, el sistema dosifica la energía que le transfiere a la base nitrogenada, limitando la posibilidad de una ionización por acción directa de la radiación (efectos directos).

Segundo, las moléculas orgánicas adsorbidas en la arcilla no se encuentran dispuestas al azar, sino que mantienen algún tipo de orden que depende de: la molécula orgánica adsorbida, el sitio de adsorción (el canal interlamilar y/o la orilla del cristal) y los defectos en la red cristalina de la arcilla, entre otros. Por lo tanto, en los sistemas heterogéneos, las moléculas adsorbidas están limitadas a reaccionar con especies vecinas. Este hecho puede favorecer alguna(s) reacción(es) en particular, desfavoreciendo o incluso impidiendo el resto de reacciones posibles, por ejemplo con los productos de la radiólisis del agua (efectos indirectos).

Por lo anterior, podemos decir, que el efecto protector de la montmorillonita hacia las bases nitrogenadas, es producido porque la arcilla absorbe una parte de la energía de los fotones, liberándola de formas menos energéticas, disminuyendo la posibilidad de producir efectos directos con la radiación. También se debe a que la arcilla aumenta la selectividad de las posibles reacciones, disminuyendo la probabilidad de reaccionar por efectos indirectos.

Este efecto protector es muy importante para dar sustento a la teoría de la evolución química. Como se había mencionado antes, las moléculas producidas por síntesis abióticas tendrían que escapar de las fuentes de energía, o bien, como en este caso, ser estabilizadas para evitar ser degradadas por las mismas fuentes que las originaron.

Hay que resaltar nuevamente el valor del modelo de microambientes, como un sitio de producción de moléculas de importancia prebiótica. Además de que, por efectos de adsorción, estas moléculas fueron protegidas de la acción degradante de la radiación, a la vez que fueron acumulándose hasta alcanzar concentraciones que permitieran su participación en reacciones de polimerización.

Estos experimentos, se realizaron simplificando al máximo el sistema en estudio, con el objetivo de identificar un efecto en particular, el cual era determinar si la arcilla produce un cambio en la sensibilidad de las bases nitrogenadas a la radiación ionizante. Sin embargo, se propone, en experimentos posteriores, estudiar la dependencia del rendimiento radiolítico en función de la concentración, el pH y el sitio de adsorción. También se propone estudiar la influencia del medio en estas radiólisis, es decir aumentar paulatinamente la complejidad de los sistemas estudiados, empleando como fase acuosa los modelos de la composición del agua de mar propuestos para la Tierra primitiva; e incluso, agregar una fase gaseosa, para simular los modelos de atmósferas primitivas.

5. CONCLUSIONES

Podemos concluir que la arcilla, es capaz de concentrar moléculas al adsorberlas en su estructura, lo cual es muy importante en el marco de la teoría de la evolución química, para poder explicar la participación de moléculas de importancia prebiótica en reacciones de polimerización

El hecho de que las bases protonadas al pH experimental (2), guanina, xantina y citosina, sean las que se adsorban el 100% y se desadsorban a pH básico (14); mientras que las bases neutras tengan una baja o nula capacidad de adsorción, 30% y 0% para la timina y uracilo, respectivamente, nos hace suponer que el mecanismo por el cual se adsorben las bases nitrogenadas, es el intercambio iónico con el catión del canal interlaminar.

Todas las bases nitrogenadas adsorbidas, presentan rendimientos radiolíticos por debajo de los obtenidos cuando se encontraban libres en disolución. Esto quiere decir, que al estar adsorbidas en la arcilla presentan una menor sensibilidad a la radiación y por lo tanto son mas estables frente a la misma.

Este aumento en la estabilidad de las bases por la arcilla, se debe probablemente a que, por un lado, la arcilla absorbe una parte de la energía de los fotones, liberándola de formas menos energéticas, al dosificar la energía, disminuye la posibilidad de que ésta produzca efectos directos en las bases. Por otro lado, la arcilla aumenta la selectividad de las posibles reacciones, disminuyendo la probabilidad de la base a reaccionar con los productos de la radiólisis del agua, evitando así los efectos secundarios de la radiación. Por lo tanto, la arcilla presenta un efecto protector como fue propuesto por Bernal en 1951.

Estos resultados resaltan el valor del modelo de microambientes, como un sitio de producción de moléculas de importancia prebiótica. Donde por efectos de adsorción, las moléculas fueron acumulándose, a la vez que eran estabilizadas para evitar los efectos de la acción degradante de la radiación,

Se propone, en experimentos posteriores, estudiar la dependencia del rendimiento radiolítico en función de la concentración, el pH y el sitio de adsorción. Además de estudiar la influencia del medio, empleando como fase acuosa modelos de la composición del agua de mar propuestos para la tierra primitiva y como fase gaseosa modelos de atmósferas primitivas.

6. REFERENCIAS

- Allen, A. O. (1961). *The radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*. D. Van Nostrand Company, Inc., Estados Unidos. Pp.18-19.
- Bernal, J. D. (1951). *The physical bases of life*. Routledge and Keegan Paul. Londres.
- Canuto, V. M., Levine, J. S., Augustsson T. R. y C. L. Imhoff. (1983). Oxygen and ozone in the early Earth's atmosphere. *Precambrian Res.*, **20**: 109-120.
- Choppin, G., Liljenzin, J. O. y J. Rydberg. (1995). *Radiochemistry and nuclear chemistry*. Red Educ. and Prof. Pub. Ltd. Oxford. 707 pp.
- Coles, P. (1998). The end of the old model universe. *Nature*, **393**: 741-744.
- Colín-García, M. (1999). *Efectos de la presencia de la montmorillonita de sodio en la radiólisis del ácido succínico y sus posibles implicaciones en la evolución química*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM. México. 67 pp.
- Draganić, I. G. y S. I. Vujošević. (1993). Ionizing radiation and chemical processing of waters on Early Earth. En: *Chemical Evolution: Origin of life*. (Ponnamperuma, C. y J. Chela-Flores. eds.) Deepak Publishing. Pp. 219-233.
- Draganić, I. G. y Z. Draganić. (1971). *The radiation chemistry of water*. Academic Press. New York. 242 pp.
- Draganić, I. G., Bjergbakke, E., Draganić, Z. y K. Sehested. (1991). Decomposition of ocean waters by ^{40}K radiation 3800 Ma ago as a source of oxygen and oxidizing species. *Precambrian Res.*, **52**: 337-345.
- Farhataziz y P. J. Dyne, (1963). *A Practical Course in Radiation Chemistry*. Atomic Energy Centre, Pakistan. Pp.3-4.
- Gautier, D. (1992). Primitive planetary atmosphere: Origin and evolution. En: *Frontiers of life*.

- (Tran Thanh van J., Monoluon, J. C., Schneider, J. y C. Mac Kay eds.) Editions Frontiers. Pp. 307-316.
- Giovanelli, R. (1999). Less expansion, more agreement. *Nature*, **400**: 111-112.
- Greenberg, J. M. y C. X. Mendoza-Gómez. (1992). The seeding of life by comets. *Adv. Space Res.*, **12**: 169-180.
- Guzmán-Marmolejo, A. (2003). *Influencia de una arcilla en la radiólisis de adenina simulando microambientes primitivos*. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM. 55 pp.
- Hazen, R. M. (2005). Genesis: Rocks, minerals and the geochemical origin of life. *Elements. An international magazine of mineralogy, geochemistry and petrology*. **1**: 135-137.
- Hulett, H. R. (1969). Limitations on prebiological synthesis. *Journal of Theoretical Biology*, **24**: 56-72.
- Hütermann, J., Köhnlein W. y R. Téole. (1977). *Effects of ionizing radiation on DNA*. Springer-Verlag. 383 pp.
- Izatt, R. D., Christensen J. J. y J. H. Rytting. (1971). Sites and thermodynamic quantities associated with proton and metal ion interaction with ribonucleic acid, deoxyribonucleic acid, and their constituent bases, nucleosides and nucleotides. *Chem. Rev.* **71**:439-481.
- Kasting, J. F. (1990). Bolides impacts and the oxidation state of carbon in the Earth's early atmosphere. *Origins of life and evolution of the biosphere*, **20**: 199-231.
- Kasting, J. F. (1993a). Earth's early atmosphere. *Science*, **259**: 920-926.
- Kasting, J. F. (1993b). Evolution of the Earth's atmosphere and Hydrosphere. En: *Organic geochemistry*. (Engel, M. H. y Macko, eds.) Plenum Press. New York. Pp: 611-623.
- Lazcano-Araujo, A., Oró J. y S. Miller (1983). Primitive Earth environments: Organic syntheses and the origin and early evolution of life. *Precambrian Research*, **20**: 259-282.
- Levine J. S., Augustsson T. R. yM. Natarajan. (1982) The prebiological paleoatmosphere: stability and composition. *Origins of life*, **12**: 245-259.
- Lowe, D. (1994). Early environments: Constraints and opportunities for early evolution. En: Early life on Earth. Nobel Symposium No. 84. (Begston eds.) Columbia U.P. New York, Estados

Unidos. pp. 24-35

- Lowe, R. D. (1994). Early environments: Constraints and opportunities for early evolution. En: *Early life on Earth*. Nobel Symposium No. 84. (Begston ed.) Columbia U. P. New York, . Pp. 24-45.
- Luisi, P. L. (1998) About various definitions of life. *Origins of life and evolution of the biosphere*, **28**: 613-622.
- Miller, S. (1953). A production of amino acids under possible primitive Earth conditions. En: *Origins of life. The Central Concepts*. (Deamer, D. y G. Fleischaker. eds.) Jones and Bartlett Publishers. New York. Pp. 147-148.
- Miller, S. (1986). Current status of the prebiotic synthesis of small molecules. En: *Molecular evolution of life*. (Baltscheffsky, H., Jörnvall, H. y R. Rigler. Eds.). Cambridge University Press. Cambridge. Pp: 5-11.
- Miller, S. y L. Orgel. (1974). *The origins of life on the Earth*. Prentice-Hall. New Jersey. 229 pp.
- Mosqueira, F. G., Albarrán, G. y A. Negrón-Mendoza. (1996). A review of conditions affecting the radiolysis due to ^{40}K on nucleic acid bases and their derivatives adsorbed on clay minerals: Implications in prebiotic chemistry. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, **26**: 75-94.
- Navarro-González, R., McKay, C. P. y D. Nna Mvondo. (2001). A possible nitrogen crisis for Archaean life due to reduce nitrogen fixation by lightning. *Nature*, **412**: 61-64.
- Negrón-Mendoza, A. y G. Albarrán. (1993). Chemical Effects of ionizing radiation and sonic energy in the context of chemical evolution. En: *Chemical Evolution: Origin of life*. (Ponnamperuma, C. y J. Chela-Flores. eds.) Deepak Publishing. Pp. 235-147.
- Negrón-Mendoza, A. y R. Navarro-González. (1990). The irradiation of aqueous acetic acid-clay suspensions. *Origins of life and evolution of the biosphere*, **20**: 377-387.
- Negrón-Mendoza, A. y S. Ramos Bernal. (2000). Chemical evolution in the early Earth. En: *Astrobiology: Origins from the Big-Bang to civilization*. (Chela Flores, J., Lemarchand, G. A. y J. Oró eds.) Kluwer Academic Publishers. Amsterdam. Pp. 71-84.

- Negrón-Mendoza, A., Albarrán G. y S. Ramos-Bernal. (1996). Clays as natural catalyst in prebiotic processes. En: *Chemical evolution: Physics of the origin and evolution of life*. (Chela Flores, J. y F. Raulin eds.) Kluwer Academic Publisher. Pp. 97-106.
- Oró, J. (1961). Mechanism of synthesis of adenine from hydrogen cyanide under possible primitive Earth conditions. En: *Origins of life. The Central Concepts*. (Deamer, D. y G. Fleischaker. eds.) Jones and Bartlett Publishers. New York. Pp. 157-158.
- Oró, J., Mills, T. y A. Lazcano. (1992). The cometary contribution to prebiotic chemistry. *Adv. Space Res.* **12**: 33-41.
- Pagel, B. E. J. (1991). Big-bang nucleosynthesis – Observational aspects. En: *The birth and early evolution of our Universe*. (Nilson, J. S., Gustafsson, B., y B. S. Skagerstam eds.) Proceedings of novel symposium 79. Singapur. Pp. 7-15.
- Perezgasga, L., Aguirre, M. E. y A. Negrón-Mendoza (1988). Dosimetría de la unidad Gammabeam 651 PT. Informe Técnico Q-01-88, CEN-UNAM, México. 12 pp.
- Perezgasga, L. (1996). *Estudios sobre la adsorción de bases púricas y pirimídicas, y sus correspondientes derivados de ribosa en montmorillonita de sodio, en el contexto de origen de la vida*. Tesis de maestría. Facultad de Química, UNAM, México. 43 pp.
- Ponnamperuma, C., P. Molton. (1981) El origen de la vida. *Información Científica y Tecnológica*, **3**: 7-33.
- Ponnamperuma, C., Shimoyama, A. y E. Friebele. (1982). Clay and the origin of life. *Origins of life*, **12**: 9-40.
- Rao, M., Odom, D. G. y J. Oró. (1980). Clays in prebiological chemistry. *Journal of Molecular Evolution*, **15**: 317-331.
- Rubey, W. W. (1955). Development of the hydrosphere and atmosphere with special reference to probable composition of the early atmosphere. En: *Crust of the Earth*. (Poldervaart, A. ed.) Geol. Soc. Am. Nueva York. Pp. 631-650.
- Rutherford, D. W., Chiou, C. T. y D. D. Eberl. (1997). Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite. *Clays and Clay minerals*. **45**: 534-543.

- Serrato, A. (1996). *Estudios de evolución química sobre la adsorción de adenina y poli A en una arcilla*. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM. 59 pp.
- Shapiro, R. (1986). Prebiotic ribose synthesis: a critical analysis. *Origins of Life*, **18**: 71-85.
- Sillén, L. G. (1967). Master Variables and Activity Scales, in Gould, R. F. (ed.) *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, Advances in Chemistry Series No. 67, Washington, American Chemical Society, Pp. 45-56.
- Sleep, N. H., Zahnle, K. J., Kasting, J. F. y H. J. Morowitz. (1989). Annihilation of ecosystems by large asteroid impacts on the early Earth, *Nature*, **342**: 139-142.
- Torres, J. L., y Negrón-Mendoza, A. (1983). *Calibración de los gases CO, CH₄ y CO₂ por cromatografía de gases*. Informe Técnico Q-07-83. CEN, UNAM, México 11 pp.
- Treviño, C., Negrón-Mendoza, A., Pedraza L. y G. Albarrán. (1987). Dosimetría de la unidad Gammabeam 651 PT. Informe Técnico Q-03-87. CEN-UNAM, México. pp. 1-5.
- Trimble, V. (1997). Origin of the biologically important elements. *Origins of life and evolution of the biosphere*, **27**: 3-21.
- Urey, H. C. (1952). On the early chemical history of the earth and the origin of life. En: *Origins of life. The Central Concepts*. (Deamer, D. y G. Fleischaker. eds.) Jones and Bartlett Publishers, New York. Pp. 83-95.
- van Olphen. (1977). An Introduction to clay colloid chemistry. For day technologist, geologist and soil scientist. Capítulo en libro: *Clay Mineralogy*. John Wiley & Sons, Nueva York. 318 pp.
- Walker, J. C. G. (1977). Origin of the atmosphere: History of the release of volatiles from the solid Earth. En: *Chemical evolution of the early Precambrian*. (Ponnamperuma, ed.). Academic Press, Nueva York. Pp. 1-11.
- Walker, J. C. G. (1985). Carbon dioxide on the early Earth. *Origins of life*, **16**: 117-127.
- Washington, J. (2000). The possible role of volcanic aquifers in prebiologic genesis of organic compounds and RNA. *Origins of life and evolution of the biosphere*, **30**: 53-79.