UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

"SIMULACIÓN DE CONDICIONES HIDROTERMALES PARA LA GENERACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS DE INTERÉS PREBIÓTICO"

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. PAULINA PINEDO GONZÁLEZ

TUTOR: RAFAEL NAVARRO GONZÁLEZ AÑO: 2009

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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

Al laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares (UNAM), lugar donde se realizó este trabajo y se fomentó su participación en los siguientes eventos:

- 43º Congreso Mexicano de Química, Tijuana, MEX. 2008
- COSPAR Scientific Assembly, Montreal, CA. 2008
- IV Reunión de la Sociedad Mexicana de Astrobiología, México D.F. 2007
- V Reunión de la Sociedad Mexicana de Astrobiología, México D.F. 2008

Al proyecto PAPIIT número IN107107 titulado "Búsqueda de vida en Marte por la misión robótica de la NASA en el 2009"

Al CONACyT por la beca de Maestría otorgada con número de registro 204853.

Por la beca otorgada en la convocatoria de fomento a la graduación de la Coordinación de Estudios de Posgrado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial al Posgrado en Ciencias Químicas por darme la oportunidad de continuar con mi formación profesional.

Al Dr. Rafael Navarro González, por su constante apoyo, asesoría y paciencia a lo largo de este proyecto.

A los miembros del jurado por sus invaluables consejos y atinadas correcciones realizadas al presente trabajo.

A todos mis compañeros del laboratorio: Pepe, Julio, Paola, Cruz, Silvia, Eloina, Sandra, Enrique y Omar. Por compartir conmigo los buenos momentos y por el apoyo que tan cariñosamente me brindaron desde el inicio de la maestría.

A Enrique Iñiguez por su constante y afectuosa guía, sin la cual hubiera sido imposible alcanzar la meta.

Al staff del Instituto de Ciencias Nucleares, especialmente a Enrique Boneta, Sr. Salvador Ham, Sr. Ángel y Sr. Valle por el auxilio brindado durante toda mi estancia en el Instituto.

A mis padres por el amor que vierten sobre mí día con día, sin el cual no tendría el impulso suficiente para perseguir y concretar mis metas.
Al resto de mi familia por que sin importar las circunstancias siempre han visto por mi felicidad. Gracias por su apoyo y amor incondicional.

A Raúl por arriesgarse a emprender la aventura de forjar una vida juntos. Gracias por ser la luz de mi vida.

Finalmente quiero expresar mi gratitud a todas las personas que en algún momento han contribuido en mi formación académica y personal.

A mi familia y a Raúl

Gracias por su maravilloso amor

GLOSARIO DE TÉRMINOS GEOLÓGICOS

Término	**Significado**
Acrecencia	Consolidación de la Tierra a partir de la nube de polvo y gas que le dio origen. (4.5 Ga)
Gran bombardeo	Etapa en la que la tierra sufrió múltiples impactos de meteoritos. (+/-3.9 Ga)
Arqueano temprano	Primera etapa del precámbrico. (3.5 Ga)
Europa	El más pequeño de los 4 principales satélites de Júpiter.
Quimioautótrofo	Organismos capaces de utilizar compuestos inorgánicos como sustratos para el metabolismo respiratorio.
Rocas basálticas	Roca ígnea de grano fino. Sus Principales constituyentes son el piroxeno y el olivino.
Rocas máficas	Rocas ígneas con un bajo contenido de azufre y alto contenido de hierro.
Solfatara	Cráter volcánico, puede estar situado en la superficie de la tierra o en el fondo marino.

TABLA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	**Significado**
ppm	Partes por millón
ARN	Ácido ribonucléico
e^-	Electrón
H^+	Protón
Ga	Gigaaños (10^9 años)
μL	Microlitros (10^{-6} litros)
pH	Concentración de iones hidrógeno presentes en una disolución
PPM	Ensamble mineral compuesto por pirita/pirrotita/cuarzo
PMQ	Ensamble mineral compuesto por fatalita/magnetita/cuarzo
HMP	Ensamble mineral compuesto por hematina/magnetita/pirita
HM	Ensamble mineral Hematita/magnetita
FTS	Síntesis Fischer–Tropsch (por sus siglas en inglés)
FTT	Síntesis tipo Fischer–Tropsch (por sus siglas en inglés)

ÍNDICE

1. Introducción ……... 1

Objetivos …… 3

2. Antecedentes …….…… 4
2.1. El rol de los minerales en la síntesis prebiótica …….. 4
2.1.1. Catálisis vs promoción de reacciones ……..……. 5
2.1.2 Disponibilidad de los minerales ……. 6
2.1.3. Sulfuros metálicos ……. 7
2.2. Reacciones de transferencia de electrones ……... 9
2.2.1. Teoría de orbitales moleculares para explicar las reacciones de transferencia de electrones ……. 10
2.2.2. Ejemplos de reacciones de transferencia de electrones promovidas por superficies minerales relevantes para la química prebiótica …….. 11
2.3. Síntesis abiótica de compuestos orgánicos en condiciones hidrotermales ... 13
2.3.1. Restricciones geoquímicas y termodinámicas de la síntesis abiótica ……... 14
2.3.1.1. Condiciones reductoras en los ambientes hidrotermales .. 14
2.3.1.2. Condiciones termodinámicas …… 16
2.4. Rutas para la síntesis abiótica de compuestos orgánicos en condiciones hidrotermales …….. 18
2.4.1 Una mirada a la síntesis tipo Fischer – Tropsch ……... 18
2.5. Estudios de la síntesis y la estabilidad de compuestos orgánicos en condiciones hidrotermales simuladas en el laboratorio ……..……... 21
2.5.1. Hidrocarburos ……..… 21
2.5.2. Aminoácidos ……..……. 23
2.5.3. Síntesis de Strecker ……. 25
2.6. Sistemas hidrotermales ……..… 27
2.6.1 Historia ……. 27
2.6.2 Formación y características de los sistemas hidrotermales ……..… 28
2.6.3 Tipos de ventilas hidrotermales ……... 30
2.6.3.1. Ventilas oscuras ……...…… 31
2.6.3.2. Ventilas blancas ……..…. 32
2.6.4. Distribución de las ventilas hidrotermales ……..... 32
2.6.5. Hidrotermalismo en otras partes del universo ……...……. 34
2.6.6. Hipótesis hidrotermal del origen de la vida ……...……. 35
2.6.6.1. La hipótesis de John B. Corliss ……..…. 35
2.6.6.2 La hipótesis de Wächtershäuser …….. 35
2.6.6.3 Hipótesis de Russell …….…… 36
2.7. Métodos acoplados de análisis para la identificación de moléculas generadas bajo condiciones hidrotermales …….. 38
2.7.1. Cromatografía de gases …….. 38
2.7.2. Espectrometría de masas …… 39
2.7.3. Acoplamiento cromatografía de gases-espectrometría de masas .. 41

3. Metodología e Instrumentación ……..…. 43
3.1. Elección de la materia prima ……. 43
3.2. Equipo ……...…… 44
3.2.1. El minireactor Parr® para realizar simulaciones hidrotermales … 44
3.2.2. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas …..... 45
3.2.3. Sistema de alto vacío ……..…… 46
3.2.4. Otros materiales …….. 47
3.2.5 Reactivos ……. 47
3.3. Preparación de los reactivos ……. 48
3.2.1 Preparación de la fase líquida ……. 48
3.2.2. Preparación de la fase sólida …….. 49
3.4. Experimentación ……..……. 50
3.4.1 Blancos ……..…….. 50
3.4.1.1. Simulación de sistemas hidrotermales sin pirita ……. 50
3.4.1.2. Simulación de sistemas hidrotermales sin fuente de nitrógeno ni carbono ……...……. 51
3.4.2. Variación de la temperatura de reacción ……..... 51
3.5. Análisis de la muestra ……... 52
3.5.1. Preparación de la muestra para su análisis ……. 52
3.5.2. Parámetros cromatográficos ……... 54

4. Resultados y discusión ……. 55
4.1. Blancos …….…. 55
4.1.1 Simulación de sistemas hidrotermales sin pirita ……. 55
4.1.2. Simulación de sistemas hidrotermales sin fuente de nitrógeno ni carbono …….. 56
4.2. Evaluación de la temperatura en la formación de moléculas orgánicas bajo condiciones hidrotermales simuladas …… 58
4.2.1. Cantidad de compuestos generados por reacción ……... 73
4.2.2. Tipo de compuestos generados por reacción …….. 75
4.2.2.1. Compuestos que contienen oxígeno ……. 77
4.2.2.2. Compuestos aromáticos e insaturaciones alifáticas …….. 78
4.2.2.3. Compuestos que contienen azufre …… 80
4.2.2.4. Compuestos que contienen nitrógeno …….. 81
4.2.3. Rendimiento de compuestos por reacción …….. 82
4.2.3.1. Curva de calibración de fenilciclohexano …… 82
4.2.3.2. Comparación de rendimientos de un mismo compuesto e interpretación …….. 84
4.2.3.2.1. Rendimiento de compuestos con oxígeno ……. 87
4.2.3.2.2. Rendimiento de insaturaciones ……. 89
4.2.3.2.3. Rendimiento de compuestos con azufre …… 90
4.2.3.2.4. Rendimiento de compuestos con nitrógeno …… 91
4.2.3. Comportamiento de las masas moleculares ……...…. 93

5. Conclusiones ……..... 95

AnexoA ……. 97

Anexo B …… 99
Anexo C …… 100
Anexo D ……..... 102

6. Bibliografía ……. 103

1. INTRODUCCIÓN

¿Cómo surgió la vida en la tierra? Si bien el hombre moderno aún no tiene la respuesta, al menos se ha dado a la tarea de diseñar un sinfín de experimentos y teorías que proporcionen pistas para resolver el gran misterio.

Una de las ideas que ha cobrado mayor auge en los últimos años es la teoría hidrotermal del origen de la vida, la cuál comenzó a elaborarse a partir del descubrimiento de los manantiales termales submarinos (Weiss et al., 1977).

Dichos manantiales son entidades naturales que se encuentran en el fondo del mar y que son considerados poderosos reactores, ya que su superficie mineral es capaz de catalizar una gran cantidad de reacciones; aunado a esto, las ventilas hidrotermales expelen gases tales como H_2S, CH_4, CO_2 y NH_3, directamente del manto de la Tierra, mismos que pueden fungir como reactivos en un delicado equilibrio térmico-catalítico para formar las moléculas precursoras de la vida en la Tierra.

El presente trabajo estudió el papel que juega una superficie mineral propia de los sistemas hidrotermales submarinos en la generación de compuestos orgánicos. También se realizó un estudio térmico utilizando las temperaturas propias de los manantiales submarinos (100 ºC – 350 ºC) con la finalidad de evaluar la abundancia y el tipo de moléculas generadas en cada una de las temperaturas trabajadas.

Todos los compuestos que se lograron identificar son reportados y discutidos debido a que aún las moléculas que parecen no tener importancia biológica inmediata, pueden ser posibles bloques de construcción para moléculas más interesantes desde un punto de vista prebiótico. Así, lo que pretende este estudio, es contribuir con una pequeña pieza al rompecabezas que nos dará la respuesta a una de las preguntas más inquietantes que se ha formulado la humanidad.

OBJETIVOS

Objetivo general:

- Simular en el laboratorio las condiciones de un sistema hidrotermal submarino de la Tierra Primitiva con el fin de explorar la síntesis de compuestos orgánicos que pudieran tener alguna importancia para el origen de la vida.

Objetivos particulares:

- Evaluar el efecto de la temperatura en la producción de moléculas orgánicas bajo condiciones hidrotermales a partir de CO_2 y NH_3.
- Evaluar el efecto que causa la presencia de un catalizador mineral (pirita) en la síntesis de compuestos orgánicos.
- Separar e identificar los compuestos generados en el sistema hidrotermal submarino por medio de métodos acoplados de análisis: Cromatografía de gases y espectrometría de masas.

2. ANTECEDENTES

Debido a que los sistemas hidrotermales han sido capaces de proveer un escenario apropiado para la formación abiótica y la acumulación de materia orgánica de importancia para el origen y evolución de la vida en la tierra (Corliss et al., 1981; Holm, 1992; Ferris, 1992; Shock, 1990), el presente estudio está centrado en la generación e identificación de compuestos orgánicos bajo condiciones hidrotermales de temperatura, utilizando las superficies minerales propias de los sistemas de ventilas hidrotermales como catalizadores para dichas reacciones.

2.1. El rol de los minerales en la síntesis prebiótica.

Por más de cinco décadas los minerales han sido objeto de investigación como posibles catalizadores en diversas reacciones de síntesis prebiótica, que van desde la formación de moléculas orgánicas simples (e.g. formaldehído) hasta moléculas orgánicas complejas (e.g. ARN) (Somorjai, 1994)

La conversión de las formas inorgánicas de los elementos biogénicos (C, N, O, S, H y P) a formas orgánicas simples a menudo requiere de una cierta energía de activación. Tanto en la industria como en la naturaleza existen procesos que poseen altas energías de activación (e.g. la reducción de nitrógeno a amoníaco) y es necesario el uso de catalizadores para facilitar la reacción. Mientras que en la industria los minerales son rara vez utilizados como catalizadores, la naturaleza ha encontrado en estas superficies la actividad y especificidad

necesarias para promover la formación de compuestos orgánicos a partir de compuestos inorgánicos simples, convirtiendo a los minerales en pieza clave para la síntesis y descomposición de moléculas orgánicas prebióticas.

2.1.1. Catálisis vs promoción de reacciones.

El fenómeno de catálisis fue descubierto hace más de 150 años por Berzelius, el cuál se refería a un catalizador como aquella sustancia capas de despertar "afinidades dormidas en una reacción". Una vez que se determinaron los principios termodinámicos de una reacción así como la forma en al que un catalizador interviene en una transformación usando herramientas como la cinética, estudios estereoquímicos y estudios espectroscópicos, se pudo concebir la definición de catalizador como una especie capaz de disminuir la energía de activación de una reacción.

El catalizador está íntimamente relacionado con el sustrato en una serie cíclica de pasos de reacción en los que ocurre la formación y ruptura de enlaces. Durante cada ciclo el catalizador es regenerado y queda disponible para otro ciclo, así, un buen catalizador puede dar cientos e incluso miles de vueltas antes de descomponerse.

Las reacciones prebióticas promovidas por superficies se consideran catalíticas debido a que la presencia de un mineral puede aumentar la velocidad de una reacción o suscitar la formación de un solo compuesto en reacciones que tienen la posibilidad de generar más de un producto; sin embargo, en múltiples ocasiones se requiere que el mineral esté presente en condiciones casi estequiométricas, pues usualmente genera algún reactivo (e^-, H^+ o algún

producto de descomposición) necesario para que la reacción se consume, por tal motivo y en estricto sentido, el término correcto es: “reacción promovida por superficies minerales”.

2.1.2 Disponibilidad de los minerales.

Las limitantes más importantes para las reacciones promovidas por minerales son tanto la abundancia como el tipo de mineral que pudo estar presente y disponible en la tierra primitiva. Al abordar dicho problema es importante tener presente que en procesos no catalíticos la abundancia del mineral es importante, debido a que actúan como verdaderos reactivos en los procesos. Por ejemplo, en mecanismos tales como el intercambio de iones o procesos como la adsorción, el área de superficie disponible o sitios de intercambio en el sistema puede ser la limitante que rige el rendimiento de la reacción y por lo tanto se espera un rendimiento proporcional al total de superficie expuesta (Schwarzenbach *et al*., 1993)

Delimitar la composición mineralógica de la tierra primitiva es un problema muy complejo debido a que el planeta ha sufrido infinidad de cambios y su evolución a lo largo del tiempo no es del todo clara, por tal motivo es de suma importancia entender la historia de la tierra desde el final de su acrecencia (4.5Ga), durante el gran bombardeo (+/- 3.9 Ga) y hasta el Arqueano temprano (3.5 Ga) puesto que la vida debió emerger en algún momento o en múltiples momentos durante el gran bombardeo o poco después del final de este violento episodio, así mismo, la síntesis prebiótica tuvo que haber tenido lugar a lo largo de este periodo de tiempo (Furnes *et al*., 2004).

Actualmente no es posible tener el conocimiento certero acerca de la composición y condiciones a las que estuvieron expuestas las rocas durante los primeros 1000 millones de

años de la tierra, lo que genera una gran incertidumbre en cuanto a su disponibilidad y poder catalítico. Sin embargo, los estudios termodinámicos teóricos de estabilidad y formación de minerales, simulaciones de ambientes primitivos, cálculos de temperatura y composición del océano primitivo y algunas evidencias tales como el intenso vulcanismo ubicado en la superficie y el fondo marino (Ohmoto y Felder, 1987) han permitido llegar a la conclusión de que minerales como arcillas, zeolitas, oxy-hidróxidos de hierro, hidróxidos de doble capa y sulfuros metálicos, pudieron estar distribuidos a lo largo de la tierra primitiva para actuar como promotores de reacciones en la formación de moléculas orgánicas (Schoonen *et al*., 2004).

Debido a que el presente trabajo se desarrolló con sulfuros metálicos (específicamente sulfuros de hierro), solamente se incluirá en los antecedentes la importancia, estabilidad y tipo de reacciones de estos minerales.

2.1.3. Sulfuros metálicos.

La abundancia y distribución de los sulfuros metálicos en la superficie anaerobia de la Tierra prebiótica pudo haber sido mas vasta que en la Tierra moderna. Los sulfuros metálicos, en particular los sulfuros de hierro, han sido encontrados como componentes de minerales detríticos en numerosos depósitos de conglomerados Arqueanos, tales como el depósito de Witswatersrand en Sudáfrica y Jacobina en Brasil.

Los sulfuros metálicos se forman en la corteza continental y se asocian a sistemas epitermales, hidrotermales y magmáticos. En los sistemas hidrotermales submarinos la precipitación de los sulfuros metálicos se da cuando se mezcla el fluido caliente (>300 ºC)

proveniente de una chimenea hidrotermal y el agua fría del océano, los conglomerados de mineral precipitado se depositan y se acumulan en el fondo del océano mientras que las partículas de tamaño microscópico pueden viajar varios kilómetros de distancia antes de asentarse, lo que provoca que los depósitos de sulfuros metálicos no se localicen únicamente donde hay actividad hidrotermal (Hannington *et al*., 1995).

Los sulfuros metálicos más comunes son: pirita, pirrotita, marcasita, esfalerita, calcopirita, covelita y galena. Muchos de estos sulfuros son semiconductores, mientras que otros son metálicos. La incorporación de impurezas y la presencia de sitios vacantes afectan la estructura electrónica de los sulfuros, produciendo importantes sitios de reacción. Por ejemplo, la incorporación de Fe, Co, Ni o Cu puede afectar la reactividad en procesos como la transferencia de electrones. Tal es el caso de la pirrotita, donde la concentración y orden de los sitios vacantes tienen un fuerte efecto en su estructura electrónica. Las pirrotitas con muchos sitios vacantes se comportan como un material metálico, mientras que las pirrotitas con composición cercana a FeS son semiconductoras. (Xu *et al*., 1996).

Se ha observado que los sulfuros de hierro así como los sulfuros de níquel, promueven un importante número de reacciones de transferencia de electrones que generan la síntesis y/o degradación de compuestos orgánicos (Cohn *et al.,* 2004).

En el contexto que mas interesa al presente trabajo, se ha descrito que los sulfuros de hierro son capaces de transformar compuestos inorgánicos de C, N, P o S y promover la reducción de CO_2, CO y N_2, así como ser importantes catalizadores de reacciones en las que una molécula orgánica simple es convertida a una mas compleja (Cody *et al*., 2000, 2001, 2002).

2.2. Reacciones de transferencia de electrones.

Los mecanismos básicos para llevar a cabo las reacciones promovidas por superficies minerales son: La adsorción e intercambio iónico, la transferencia de electrones y las reacciones fotoquímicas; sin embargo, en el presente trabajo solo se profundizará en el mecanismo de transferencia de electrones, pues es la vía por la cual los sulfuros metálicos usualmente promueven las reacciones.

Las reacciones de transferencia de electrones son procesos en los cuales uno o más electrones son transferidos desde un electrodonador (reductor) a un electroaceptor (oxidante).

La rapidez con la que se efectúa una reacción de transferencia de electrones depende de la cinética de transferencia entre el donador y el aceptor. Debido a que la energía de formación de un electrón solvatado es extremadamente alta (Stumm y Morgan, 1995) los electrones se transfieren vía un mecanismo que no involucra la formación de un electrón solvatado libre En contraste se cree que los reactivos forman un complejo que permite la transferencia de uno o más electrones del donador al aceptor; dicho mecanismo distingue a este tipo de reacciones de las reacciones ácido base, donde la formación de protones libres y la subsiguiente transferencia son energéticamente viables.

Para muchas reacciones de transferencia de electrones la formación de una especie intermediaria o un rearreglo adecuado es el paso limitante y por consiguiente la cinética de dichos procesos puede ser lenta o inhibida. En contraste, las reacciones ácido-base son universalmente rápidas porque no se requiere la formación de un intermediario entre el donador del protón y el aceptor del mismo.

2.2.1 Teoría de orbitales moleculares para explicar las reacciones de transferencia de electrones.

En una reacción de transferencia de electrones es necesaria la formación de una especie intermediaria. Dicha especie solamente se formará si los dos orbitales involucrados en la transferencia electrónica interactúan para generar un nuevo set de orbitales moleculares (Figura 2.1).

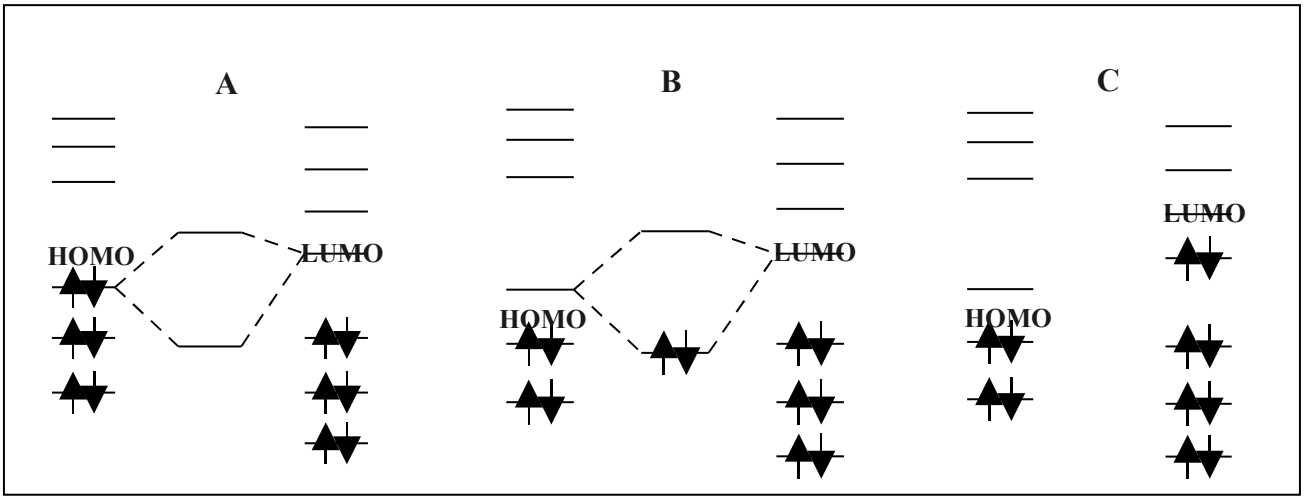


Figura 2.1. Diagramas de orbitales moleculares que representan la formación de un estado intermediario durante una reacción de transferencia de electrones.

Cuando la distancia entre dos reactivos decrece, sus orbitales moleculares comienzan a interactuar. De todas las posibles interacciones, la que se da entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO por sus siglas en inglés, Highest Occupied Molecular Orbital) del donador y el orbital molecular sin ocupar más bajo (LUMO por sus siglas en inglés, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) del aceptor, es energéticamente mas favorable (Figura 2.1.A). Las interacciones entre el HOMO y el LUMO generan un nuevo set de

orbitales moleculares que será ocupado por uno o dos electrones originarios del donador (Figura 2.1.B). Cuando el intermediario de reacción se rompe y las interacciones HOMO-LUMO decrecen, el o los electrones se relocalizan en el aceptor ocupando lo que solía ser su LUMO (Figura 2.1.C).

Se requiere que la simetría de los orbitales HOMO y LUMO concuerden, pues muchas reacciones (aun las energéticamente favorecidas) podrían ser lentas o inhibidas debido a una diferencia de simetría. Un ejemplo es la oxidación de tiosulfato con oxígeno molecular disuelto. La reacción no se lleva a cabo a una velocidad detectable en disolución, sin embargo procede rápidamente en presencia de pirita o ZnS dopado con Co, Cu o Fe debido a que los electrones se transfieren del donador al aceptor vía el sólido, abatiendo la asimetría que impide que la reacción se lleve a cabo en disolución (Xu y Schoonen, 1995; Xu *et al.,* 2000).

2.2.2 Ejemplos de reacciones de transferencia de electrones promovidas por superficies minerales relevantes para la química prebiótica.

La reducción de CO_2 y N_2 son dos de las reacciones más importantes en el contexto de la química prebiótica; sin embargo, ninguna de las dos reacciones procede en ausencia de un catalizador.

En el caso del CO_2, su reducción involucra la formación del radical CO_2^-, el cuál es energéticamente desfavorable (Bockris y Khan, 1993), sin embargo es posible reducirlo a tioles utilizando FeS y H_2S como reactivos (Heinen y Lauwers, 1996).

$$FeS + H_2S \longrightarrow FeS_2 + 2H_{adsorbido}$$

$$CO_2 + H_2S + 6H_{adsorbido} \longrightarrow \mathbf{CH_3SH} + 2H_2O$$

El sulfuro de hidrógeno actúa como electroaceptor, dejando a los átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie de FeS_2 que se forma con FeS y H_2S. Numerosos grupos han expuesto que el átomo de hidrógeno adsorbido es muy reactivo, por lo que es capas de reducir el CO_2 (Heinen y Lauwers, 1997).

Los dos átomos de nitrógeno que forman la molécula de N_2 están unidos por un triple enlace, el cuál requiere de una considerable cantidad de energía para escindirlo. Sin embargo, se ha demostrado que el FeS promueve la reducción de N_2 a amonio utilizando H_2S (Dorr *et al*., 2003). El rol del FeS en este proceso no es muy claro. Una posibilidad que surge a partir de una analogía con el sistema H_2S y la superficie de FeS_2 (Guevremont *et al.,* 1998), es que la superficie de FeS disocia el H_2S, de tal forma que los fragmentos HS y H quedan adsorbidos en la superficie del sulfuro de hierro. Posteriormente, el H adsorbido es capaz de reducir el N_2 co-adsorbido, liberando iones amonio.

Otros ejemplos de reacciones de transferencia de electrones relevantes para la química prebiótica que son promovidas por superficies minerales, es la reducción de CO a acetato

en presencia de Ni-Fe-S amorfo (Huber y Wächtershäuser, 1997), la síntesis de metanol (Voglesonger *et al*., 2001) y la reducción de CO_2 sobre una superficie de Ni-Fe (Horita y Berndt, 1999).

2.3. Síntesis abiótica de compuestos orgánicos en condiciones hidrotermales.

La actividad hidrotermal ha persistido desde la formación de la corteza terrestre y ha sido discutida en el contexto de la química prebiótica tanto en Marte como en Europa (Ej. Bock y Goode, 1996; Jakosky, 1998).

French (1971) fue el primer científico en considerar a los sistemas hidrotermales como sitios plausibles para la síntesis abiótica de compuestos orgánicos; apoyado por sus resultados experimentales, sugirió que los compuestos orgánicos podían ser formados de manera abiótica, posiblemente por reacciones tipo Fischer-Tropsch entre un gas a alta presión y siderita.

McCollom (2003), motivado por los experimentos de French, encontró que la descomposición de la siderita en presencia de vapor de agua a 300 ºC genera una variedad de compuestos orgánicos, predominantemente compuestos aromáticos alquilados e hidroxilados.

Ingmanson y Dowler (1977) sugirieron una conexión entre “las zonas hidrotermales” y el origen de la vida. Estos investigadores formularon una hipótesis en la que hay una estrecha relación entre la evolución geológica de las placas tectónicas y la evolución química de la vida en la tierra. Esta visión reapareció en la literatura 20 años más tarde en el libro *Rare Earth* de Ward y Brownlee (2000). Ideas similares que involucran sistemas hidrotermales

terrestres fueron sugeridas por Degens (1979) y Degens y Matheja (1968). En 1977, Corliss y sus colaboradores fueron los primeros en observar una ventila hidrotermal activa en el océano. Su investigación en manantiales cálidos, la mineralización asociada a los mismos y la biota quimioautótrofa de las ventilas hidrotermales observada en las Galápagos lo llevaron a proponer el modelo hidrotermal del origen de la vida. (Corliss *et al.,* 1981).

2.3.1. Restricciones geoquímicas y termodinámicas de la síntesis abiótica.

2.3.1.1. Condiciones reductoras en los ambientes hidrotermales

El concepto que se tiene sobre los sistemas hidrotermales en el fondo marino, como sitios en los que se puede llevar a cabo síntesis abiótica de compuestos orgánicos, está basado en los ambientes químicos fuertemente reductores que se desarrollan como resultado de las interacciones entre el agua de mar y las rocas máficas y ultramáficas que componen la corteza oceánica y el manto subyacente (Kelley *et al.,* 2002; Seyfried *et al.,* 1995; Seyfried y Ding 1995).

La generación de condiciones reductoras (altas concentraciones de H_2) durante las interacciones fluido–roca, son producto de la reacción que se efectúa entre el agua y minerales de hierro tales como olivino, piroxeno y pirrotita. En la reacción, el Fe(II) es oxidado por el agua a minerales de Fe(III) y el hidrógeno del agua es reducido a H_2.

El proceso puede ser representado por la siguiente reacción general:

$$2(FeO)_{roca} + H_2O \longrightarrow (Fe_2O_3)_{roca} + H_2$$

donde $(FeO)_{roca}$ se refiere al componente ferroso de los minerales igneos y $(Fe_2O_3)_{roca}$ se refiere al componente férrico de los productos de alteración.

Por ejemplo, el H_2 generado durante la serpentinización del olivino, mineral predominante en las rocas ultramáficas comunes en la litósfera oceánica, puede representarse de la siguiente manera:

$$\underset{\text{Olivino}}{Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_4} + 1.37H_2O \longrightarrow \underset{\text{Serpentina}}{0.5MgO_3Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{Brucita}}{0.3Mg(OH)_2} + \underset{\text{magnetita}}{0.067Fe_3O_4} + 0.067H_2$$

El proceso de producción de H_2 es más efectivo en rocas ultramáficas debido a que los minerales que se forman en esta roca, relativamente pobre en sílice durante los procesos de alteración hidrotermal (serpentina, brucita), tienden a excluir al Fe(II) de sus sitios metálicos, forzandolo a oxidarse y precipitarse como magnetita. Como consecuencia, los fluidos hidrotermales que circulan a través de las rocas ultramáficas son fuertemente reductores, con concentraciones de H_2 tan altas como 16 mmol/kg.

Debido a su potencial como productores de fluidos reductores, la alteración hidrotermal de las rocas ricas en olivino, puede generar un ambiente particularmente favorable para la

síntesis abiótica de compuestos orgánicos (Holm y Andersson, 1996; Shock y Schulte, 1998; Holm y Charlou, 2001).

Por otro lado, las alteraciones hidrotermales de basaltos ricos en sílice generan productos minerales en los que es mas fácil alojar al Fe(II). Por este efecto mucho del Fe(II) que se libera durante la alteración primaria de los minerales igneos es fácilmente incorporado en fases de alteraciones secundarias en vez de ser oxidado a Fe(III). Así, el resultado de las alteraciones hidrotermales de rocas basálticas generalmente produce menos H_2 que las alteraciones de rocas ultramáficas, aun cuando el contenido de Fe(II) sea mayor. Sin embargo, las interacciones agua–basalto pueden producir condiciones moderadamente reductoras con concentraciones de H_2 en el fluido hidrotermal, mayor a 2 mmol/kg (Allen y Seyfried, 1996; Shock y Schulte, 1998; Holm y Charlou, 2001).

2.3.1.2. Condiciones termodinámicas.

La síntesis abiótica de compuestos orgánicos solo procede si es termodinámicamente favorable. Las bases termodinámicas para la síntesis orgánica en los sistemas hidrotermales del fondo marino han sido elucidadas claramente (de manera teórica) por Shock y sus colaboradores (Shock y Schulte, 1998; Shock, 1990, 1992; Amend y Shock, 1998). Ellos proponen que los ensambles minerales, pirita/pirrotita/magnetita (PPM), fayalita/magnetita/ cuarzo (FMQ) y hematita/magnetita/pirita (HMP) son capaces de amortiguar los estados de oxidación en sistemas geológicos.

También plantea que a temperaturas mayores de 450 ºC, el equilibrio termodinámico ilustrado por la reacción:

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$$

Esta desplazado fuertemente hacia el CO_2, por lo que se esperaría que la composición de los fluidos hidrotermales equilibrados a altas temperatura estuviera dominada por CO_2 y solo trazas de CH_4; sin embargo, conforme la temperatura decrece, la estabilidad del CH_4 se incrementa dramáticamente, produciendo así un impulso termodinámico fuerte para la reducción del CO_2.

La formación de otros compuestos orgánicos en ambientes hidrotermales (hidrocarburos, ácidos carboxílicos, aminoácidos, etc.) también es termodinámicamente favorecida conforme la temperatura decrece. Aunque el metano sea el compuesto orgánico más estable a esas condiciones, la inhibición cinética de su formación y la descomposición de compuestos orgánicos, previenen que el sistema alcance el equilibrio termodinámico, lo que hace posible la formación y persistencia de otros compuestos orgánicos distintos al metano.

En conclusión, los cálculos de Shock (Shock y Schulte, 1998; Shock, 1992; Amend y Shock, 1998), demuestran que la formación de una gran variedad de compuestos orgánicos en concentraciones detectables es termodinámicamente favorecida en ambientes de baja temperatura como los que se crean por enfriamiento convectivo de los fluidos de altas temperaturas mezclados con el agua fría del fondo marino.

2.4. Rutas para la síntesis abiótica de compuestos orgánicos en condiciones hidrotermales.

2.4.1 Una mirada a la síntesis tipo Fischer–Tropsch.

El mecanismo más citado para la formación abiótica de compuestos orgánicos en ambientes geológicos y condiciones hidrotermales es la síntesis Fischer–Tropsch (FTS).

Estrictamente hablando, la síntesis Fischer–Tropsch se refiere a la formación de compuestos orgánicos a partir de una mezcla gaseosa de CO y H_2 en un proceso que involucra reducciones consecutivas y polimerización de carbonos sobre la superficie de un catalizador sólido (Anderson, 1984; Dry, 1981).

Dentro de las ciencias de la tierra, sin embargo, el término es utilizado usualmente en un contexto mucho más amplio para representar cualquier síntesis de compuestos orgánicos, a menudo sin un conocimiento específico de la fuente de carbono o el mecanismo de reacción involucrado. Así, bajo este tenor, el término "síntesis tipo Fischer–Tropsch" (FTT, por sus siglas en inglés) se refiere a la reducción de carbonos oxidados (CO_2, CO, CH_3OH, HCOOH, etc.) catalizada por una superficie y su posterior polimerización para formar compuestos orgánicos.

A través de los años, se han propuesto un gran número de mecanismos para la reacción FTT, si bien aun hay debate acerca de los detalles, se ha establecido que el proceso sigue los siguientes pasos:

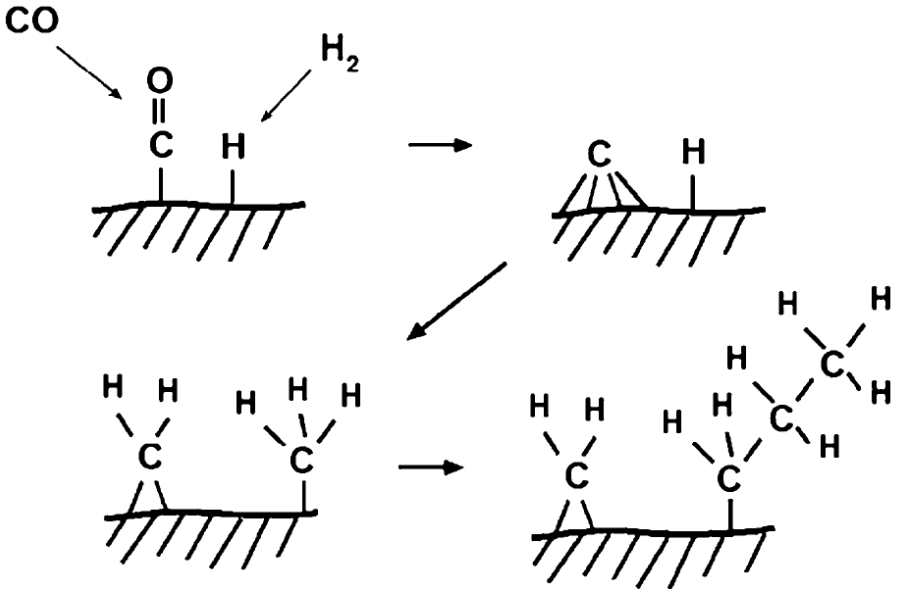


Figura 2.2. Mecanismo de reacción general para la síntesis tipo Fischer–Tropsch de compuestos orgánicos.

La reacción inicia cuando el CO se une a la superficie del catalizador para formar un grupo carbonilo. El carbonilo sufre reducciones consecutivas para formar un carburo unido a la superficie y posteriormente un metileno ($-CH_2-$), el cual, en algunos casos, puede reducirse hasta el grupo metilo ($-CH_3$). La polimerización de los grupos metileno lleva a la formación de enlaces C–C y a la producción de cadenas alquílicas.

El crecimiento de la cadena termina cuando, en vez de un metileno adicional, se une un grupo metilo o un H proveniente de la superficie del catalizador, lo que provoca su liberación.

Dependiendo del grupo terminal que culmine con el crecimiento de la cadena alquílica, es posible generar otro tipo de compuestos orgánicos, tales como cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ácidos grasos e hidroxiácidos.

La síntesis FTT también se produce con CO_2, en cuyo caso el primer paso involucra la producción de CO:

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$$

Posteriormente la síntesis comienza cuándo el CO generado se une a la superficie del catalizador (Figura 2.2).

La relativa abundancia de los productos de reacción en una síntesis FTT sigue un comportamiento lineal–logarítmico en abundancia cuando se incrementa el número de átomos de carbono en la cadena alquílica, la cuál comúnmente es conocida como la distribución Anderson–Schulz–Flory (ASF) (Figura 2.3) (Anderson, 1984; Dry, 1981)

La distribución ASF es típica de los procesos de polimerización y surge a partir de las probabilidades relativas de que la cadena alquílica que está creciendo se una con otro grupo metileno *vs* a que esta cadena se una con un grupo terminal diferente (e.g. Metilo, H, OH, etc.)

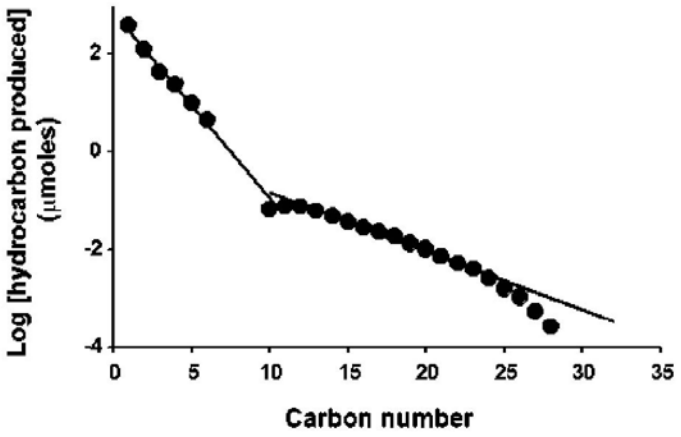


Figura 2.3. Abundancia relativa de hidrocarburos saturados de diferentes números de carbono generados durante una síntesis experimental tipo Fischer-Tropsch (Anderson, 1984).

2.5 Estudios de la síntesis y la estabilidad de compuestos orgánicos en condiciones hidrotermales simuladas en el laboratorio.

En la literatura es posible encontrar un gran número de reportes de descomposición y síntesis de compuestos orgánicos con posible importancia para el surgimiento de la vida en la tierra (e.g. Bernhardt *et al*., 1984; White, 1984; Marshall, 1987, 1994; Bada *et al*., 1995; Anderson and Holm, 2000; Islam *et al*., 2003). En este apartado se revisan algunos de los resultados más sobresalientes.

2.5.1. Hidrocarburos.

Seewald (1994) desarrolló experimentos encainados a la investigación del equilibrio del eteno y etano a una presión de 350 bar y temperaturas de 325 ºC y 350 ºC. Debido a que el equilibrio entre eteno y etano depende de una reacción oxido-reducción, Seewald utilizó el ensamble PPM como amortiguador para controlar el estado de oxidación.

Al medir las concentraciones disueltas de eteno, etano, H_2, H_2S, CO_2 y CH_4, Seewald mostró que se alcanza un equilibrio termodinámico metaestable reversible entre el etano y el eteno bajo las condiciones a las que realizó el experimento. Aunque este estudio no fue diseñado primordialmente para probar el modelo hidrotermal del origen de la vida, los resultados claramente indicaron que los compuestos orgánicos pueden persistir en un estado metaestable bajo condiciones hidrotermales tal y como lo postuló Shock (1990, 1992) en sus estudios teóricos.

La reacción de CO_2 disuelto en presencia de olivino bajo condiciones hidrotermales (300 ºC, 350 bar) fue estudiado en los experimentos realizados por McCollom y Seewald (2001). Se encontró que la reducción de CO_2 a formato (HCOO-) procede rápidamente por acción del H_2 generado de la alteración hidrotermal del olivino.

McCollom y Seewald (2003) también estudiaron la reactividad del ácido fórmico–formiato bajo condiciones hidrotermales. Los experimentos se llevaron a cabo en presencia de NiFe y los ensambles minerales FMQ y HM (hematita/magnetita). La conclusión de estos experimentos fue que la presencia de diferentes minerales tiene un efecto pequeño en la estabilidad del ácido fórmico y formato, lo que llevó a pensar, de acuerdo a los resultados experimentales, que la reducción de CO_2 acuoso durante la alteración de minerales que contienen Fe(II) tales como el olivino puede ser una fuente significativa de formiato en algunos ambientes geoquímicos. Sin embargo, no se observó reducción adicional ni polimerización de carbono para formar hidrocarburos complejos. Con esta observación se

estableció que la reducción del carbono era inhibida en condiciones acuosas y que la presencia de una fase gaseosa era necesaria para llevar a cabo una reacción FTT.

Foustoukos y Seyfried (2004) encontraron que la formación abiótica de hidrocarburos en fluidos hidrotermales, es promovida por una mezcla de minerales que contienen Fe y Cr. Sus resultados sugieren que el componente crómico en las rocas ultramáficas puede ser un factor importante para la síntesis FTT durante la interacción agua–roca en algunas ventilas hidrotermales.

McCollom (1999) y Rushdi (2001) llevaron a cabo experimentos acuosos tipo Fischer–Tropsch en un rango de temperatura de 150 – 250 ºC durante 2 o 3 días, obteniendo lípidos que van desde C_2 hasta C_{35}, todos lineales. Realizaron las reacciones en ausencia de catalizadores minerales, únicamente ocuparon las paredes del reactor de acero inoxidable.

2.5.2. Aminoácidos.

La discusión concerniente a sistemas hidrotermales submarinos como posibles ambientes geoquímicos para la síntesis no biológica ha sido, en parte, enfocada hacia la estabilidad de los aminoácidos, péptidos y proteínas a altas temperaturas.

En muchos estudios de degradación de aminoácidos bajo condiciones hidrotermales (Bernhardt *et al*., 1984; White, 1984; Yanawa y Kojima, 1985; Marshall, 1987, 1994; Miller y Bada, 1988; Hennet *et al*., 1992; Qian et al., 1993; Bada *et al*., 1995), la determinación de la temperatura, pH y concentración de reactivos son las únicas

mediciones que se han llevado a cabo. Tales experimentos proveen valiosos datos en cuanto a estabilidad, los cuales pueden ser válidos para fases orgánicas metaestables y aplicables a ambientes hidrotermales modernos. Sin embargo, no es posible hacer evaluación alguna de las rutas de descomposición, ya que ninguno de los productos de descomposición ha sido identificado o cuantificado.

Una excepción es el trabajo de Islam y colaboradores (2003), que analizaron los productos de descomposición de aminoácidos, sin embargo dichos experimentos no fueron llevados a cabo en presencia de un amortiguador óxido–reductivo.

Andersson y Holm (2000), por otro lado, intentaron delimitar las condiciones redox y el pH, pero solo analizaron el cambio en la concentración de los aminoácidos que habían agregado como reactivos.

Bada y colaboradores realizaron experimentos con glicina, leucina y alanina con la intención de demostrar que las biomoléculas son inestables a altas temperaturas y presiones. La mitad de las muestras fueron preparadas adicionando un ensamble mineral de FMQ que actúa cómo amortiguador redox. Las muestras se calentaron durante varios intervalos de tiempo a 240 ºC en un horno de cromatógrafo. Con los resultados se determinó que el ritmo de descomposición de la alanina era el mismo con o sin el ensamble mineral FMQ. Sin embargo, si se considera el tiempo de equilibrio reportado por Kishima y Sakai, (1984) y Seyfried y Ding (1993) aparentemente los aminoácidos se descompusieron antes de que el sistema pudiera alcanzar el equilibrio redox con el ensamble mineral, puesto que los aminoácidos se agregaron de manera simultánea a los buffers minerales.

Andersson y Holm (2000) por otro lado, realizaron experimentos de estabilidad de aminoácidos (ácido aspártico, serina, leucina y alanina) a 200 ºC y 50 mbar en presencia de los ensambles minerales PPM y KMQ. Los ensambles minerales se dejaron reaccionar una semana antes de adicionar los aminoácidos. Encontraron que el ritmo de descomposición de la leucina, alanina y ácido aspárico era menor en los experimentos que contenían el ensamble mineral PPM.

Kohara y colaboradores (1997) estudiaron la estabilidad de β-alanina, ácido α-aminobutírico, ácido glutámico, glicina, leucina, serina y valina en una disolución acuosa de cloruro de amonio y ácido clorhídrico a 200 ºC y hasta 350 ºC. Se montaron dos sistemas diferentes, uno presurizado con nitrógeno y el otro 99% nitrógeno y 1% hidrógeno. Los resultados mostraron que el recobro de aminoácidos es alto, especialmente a altas temperaturas (300 ºC) cuando la fugacidad del hidrógeno esta por arriba de (0.8 bar).

2.5.3. Síntesis de Strecker.

Hennet y colaboradores (1992) llevaron a cabo reacciones de síntesis de aminoácidos tipo Strecker utilizando un ensamble mineral como amortiguador redox. En dos experimentos paralelos, pusieron disoluciones acuosas de formaldehído, cianuro de potasio y cloruro de amonio con los ensambles PPM o PPM + ilita a 150 ºC y 10 bar. La concentración de cianuro fue mayor a 0.19M. Una concentración que es muchos ordenes de magnitud más alta de lo esperado en ambientes naturales. Las condiciones reductoras fueron aseguradas introduciendo una mezcla de gases de H_2 y CO_2 y añadiendo una pequeña cantidad de polvo de platino para actuar como secuestrante del exceso de oxígeno en el sistema. La reacción

se calentó hasta 150 ºC durante 54 hr. La variedad de aminoácidos detectados y su relativa abundancia fue, sin duda, similar a lo reportado por Miller y Orgel (1974) en su trabajo de descargas eléctricas. Es de notar, sin embargo, que los recobros en experimentos hidrotermales fue uno o dos órdenes de magnitud más alto. En experimentos posteriores realizados por el mismo grupo, los reactivos fueron introducidos mucho después que los minerales, esto permitió que el ensamble mineral tuviera la oportunidad de alcanzar el equilibrio antes de que los reactivos orgánicos fueran introducidos.

Los cálculos han revelado que el mecanismo de la síntesis de Strecker es termodinámicamente favorecido en ambientes hidrotermales (Schulte y Shock, 1993, 1995).

Cody y colaboradores (2001) discutieron el potencial de la síntesis de Strecker para la formación de ácido cítrico en ambientes hidrotermales. La posibilidad de la formación de ácido cítrico proviene de que la síntesis de Strecker es posible en dichos ambientes siempre y cuando haya una fuente de HCN.

En otra investigación (Cody *et al*., 2004) se utilizaron sulfuros de metales de transición (Fe, Co, Ni y Zu) como catalizadores para la fijación abiótica de carbono bajo condiciones hidrotermales. La conclusión más relevante de estos estudios es que los sulfuros metálicos pueden presentar efectos tanto sinérgicos como antagonistas para algunas reacciones.

Yanagawa y Kobayashi (1992) realizaron una serie de experimentos en un autoclave para simular un ambiente hidrotermal, introdujeron agua, metano, nitrógeno y dióxido de carbono a temperaturas arriba de 325 ºC y produjeron glicina, alanina, ácido aspártico, serinas, ácido glutámico, sarcosina y ácido 2-aminobutírico.

Alargov y sus colaboradores (2002) llevaron a cabo experimentos en los que demuestran que la oligomerización de los aminoácidos bajo condiciones hidrotermales, produce diglicina, triglicina y diquetopiperacina como productos principales.

2.6. Sistemas hidrotermales.

2.6.1 Historia.

La teoría de la tectónica de placas surgida en la década de los sesentas, condujo a la postulación de la existencia de manantiales termales submarinos.

Para comprobar lo anterior, se efectuó un estudio de investigación con el submarino *Alvin*, de la *Woods Hole Oceanographic Institution*, guiado por la cartografía del fondo oceánico. En dicho estudio se descubrió en 1977, a 330 kilómetros al nordeste de las Islas Galápagos y a 1,500 metros de profundidad, el primero de tales manantiales, el ahora célebre *Rose Garden* (Weiss *et al*., 1977). Este manantial expulsaba agua ligeramente tibia (≈ 25 ºC) que contenía ácido sulfhídrico. Hasta entonces se consideraba que a tales profundidades, en una oscuridad total, sólo podía existir una vida exigua que subsistía de los organismos nadadores muertos que cayeran al fondo; no obstante, el submarino se encontró con una abundante vida alrededor del manantial, la cuál tiene como base en la pirámide alimenticia a bacterias que fabrican sus propios alimentos usando como fuente de energía el ácido sulfhídrico mediante un proceso llamado quimiosíntesis.

El hidrotermalismo cobra auge en 1979 cuando aparecen en el número de noviembre de la revista *Nacional Geographic* la descripción y las fotografías de la primera solfatara submarina de alta temperatura localizada en la dorsal Rivera a 2,500 metros de profundidad

frente a la costa de Nayarit. A tal hallazgo seguiría el de las ventilas de la cuenca de Guaymas en 1982, localizadas a 2,000 metros de profundidad, así como el de una serie de ventilas distribuidas a todo lo largo del sistema global de dorsales. (Pantoja A.J. y Gómez-Caballero J.A., 2004)

2.6.2 Formación y características de los sistemas hidrotermales.

Los sistemas hidrotermales se componen de varias ventilas hidrotermales, las cuáles se generan, en la mayoría de los casos, por fuentes magmáticas de calor. La variación en la temperatura y la densidad de los fluidos conducen a una circulación convectiva dentro de la corteza, la cual produce una transferencia de calor y minerales a gran escala que lleva a la formación de ventilas o conductos hidrotermales, plumas de agua caliente que surgen de rocas y fracturas a lo largo del fondo oceánico, especialmente en las regiones de formación de suelo marino como son las cordilleras oceánicas y los valles de fractura (*"rift valleys"*). Junto con el agua, las ventilas hidrotermales transportan una gran variedad de minerales, presumiblemente por la disolución de los compuestos químicos de las rocas en lo profundo de las ventilas. Cuando entran en contacto con el agua fría del fondo del mar, estos minerales se precipitan y forman depósitos sobre las rocas que los rodean. La mineralogía depende de la composición de la roca encajonante, la temperatura, la concentración de iones hidrógeno (pH) y el potencial de óxido reducción (eH) de los fluidos hidrotermales (Figura 2.4)

Figura 2.4. Fotografía de la primera solfatara submarina (*black smoker*) descubierta en 1979 en la dorsal Rivera a 21°N. Emite fluidos hidrotermales a una temperatura cercana a 400 °C. Su color oscuro se debe a la precipitación de sulfuros de Fe, Zn y Cu (pirita, esfalerita y calcopirita) que al entrar en contacto con el agua marina de temperatura alrededor de 2 °C precipitan sobre la ventila. Fotografía tomada por el submarino Alvin, de la Woods Hole Oceanographic Institution; crédito de la fotografía: W.R. Normark, del U.S. Geological Survey.

En la figura 2.5 se ilustra esquemáticamente el fenómeno de hidrotermalismo.

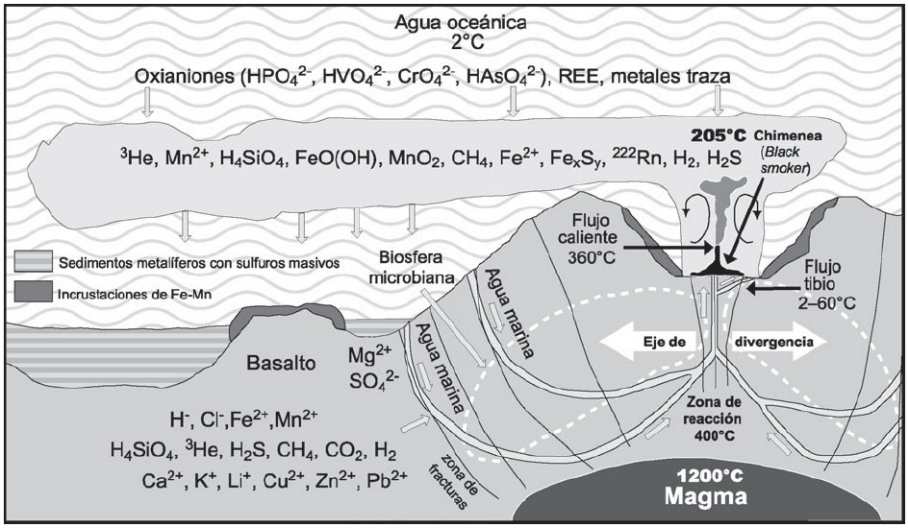


Figura 2.5. Diagrama esquemático de un sistema hidrotermal submarino en una dorsal océanica en el que se muestran las distintas temperaturas que se tienen en las diferentes partes que constituyen el sistema hidrotermal. Una gran diversidad de componentes es producida por una celda convectiva de agua que al calentarse lixivia las rocas de la corteza oceánica, cuya permeabilidad se incrementa con las fracturas, y al enfriarse súbitamente al salir al fondo del mar deposita dichos componentes. La convección es generada por la energía calorífica irradiada por el magma que asciende en el eje de la dorsal. Tomado de Pantoja y Gómez-Caballero, 2004.

La zona aledaña a las dorsales se encuentra sujeta a esfuerzos de tensión que producen grietas profundas. A través de ellas el agua marina, fría y densa, se infiltra a grandes profundidades, donde se calienta por la cercanía de magma. Al ser calentada, el agua incrementa en gran medida su poder de disolución y lixivia las rocas basálticas que constituyen la corteza oceánica, las cuales contienen en cantidad reducida una gran diversidad de elementos metálicos que pasan en solución a los fluidos hidrotermales. Estos fluidos resultan afectados por una gran multiplicidad de factores que determinan su carácter fisicoquímico extraordinariamente complejo.

El sistema global de dorsales oceánicas está sujeto a variaciones eventuales en su comportamiento tectónico. Actualmente se considera que el sistema del Pacífico influye en la circulación de las corrientes marinas y el comportamiento de los fenómenos climáticos mundiales, como el llamado “El niño”.

2.6.3 Tipos de ventilas hidrotermales.

Existen dos tipos de ventilas o chimeneas hidrotermales: las ventilas blancas o white smokers y las ventilas oscuras o black smokers. Mismas que se distinguen por el material que expulsan al mar. Comúnmente las ventilas blancas y oscuras se encuentran en la misma zona de actividad hidrotermal.

2.6.3.1. Ventilas oscuras.

Los fluidos, debido al incremento en su temperatura, comienzan a ascender hacia la superficie del fondo marino donde el ácido sulfhídrico y los metales transportados en disolución reaccionan al entrar en contacto con el agua para forman sulfuros metálicos, principalmente de hierro, mismo que le confiere a las columnas un característico color negro. La temperatura de los fluidos que arriban al fondo marino es usualmente superior a los 300 ºC (Haymon *et al.,* 1993).

En la gran mayoría de las ventilas oscuras, la exhalación es de 200 a 300 metros sobre la ventila, sin embargo, en el caso de las mega plumas encontradas en el Pacífico Norte, la exhalación alcanza hasta 1000 m sobre la ventila (Baker *et al.,* 1987). Algunas ventilas oscuras alcanzan dimensiones cercanas a los 30 m de ancho y 25 m de alto.

Los minerales precipitados típicamente son:

- A altas temperaturas: anhidrita, calcopirita y pirrotita (que tiende a oxidarse rápidamente en agua marina para convertirse en pirita o calcopirita).
- A bajas temperaturas: pirita y esfalerita.

El pH y las condiciones redox de los fluidos son controlados principalmente por los gases disueltos en la fase vapor. El impacto inmediato con el ambiente marino oxida el fluido y eleva el pH a causa de la reacción entre el CO_2, H_2S y H_2, lo que induce la precipitación de sulfuros y puede conducir a una abundante mineralización (Hannington *et al*., 1995).

2.6.3.2. Ventilas blancas.

A temperaturas entre 10 y 300 ºC se forman las ventilas blancas o “white smokers”. Reciben este nombre debido a que el fluido que de ellas emana adquiere un color blanco al contacto con el agua oceánica. Los componentes de este fluido son principalmente partículas de silica, anhidrita y barita. Este tipo de chimeneas se forman a bajas temperaturas, cuando los fluidos no son lo suficientemente aptos para el transporte de metales y azufre (Hannington *et al*., 1995).

2.6.4. Distribución de las ventilas hidrotermales.

Las ventilas hidrotermales se distribuyen a lo largo de todo el sistema de dorsales oceánicas que circundan el globo terráqueo. Dicho sistema posee una longitud aproximada de 46,000 kilómetros, un tercio del piso oceánico (Butterfield, 2002). En la figura 2.6 se muestran los centros de mineralización hidrotermal reconocidos en el sistema de dorsales del Pacífico Oriental en el hemisferio norte.

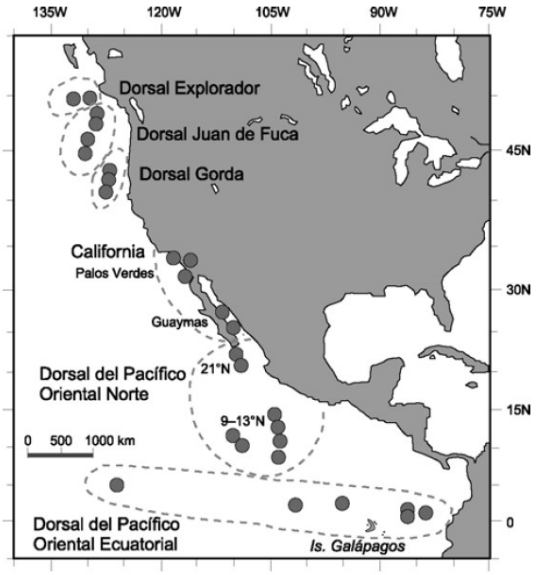


Figura 2.6. Sistema de dorsales del Pacífico oriental en el hemisferio norte. Se muestran los sitios con actividad hidrotermal, los cuales están relacionados con centros de expansión. Compilado por Mark Hannington. (http://triton.ori.u-tokyo.ac.jp/~intridge/images/nepacific.gif)

En la figura 2.7 se muestra la localización mundial de los sistemas hidrotermales marinos.

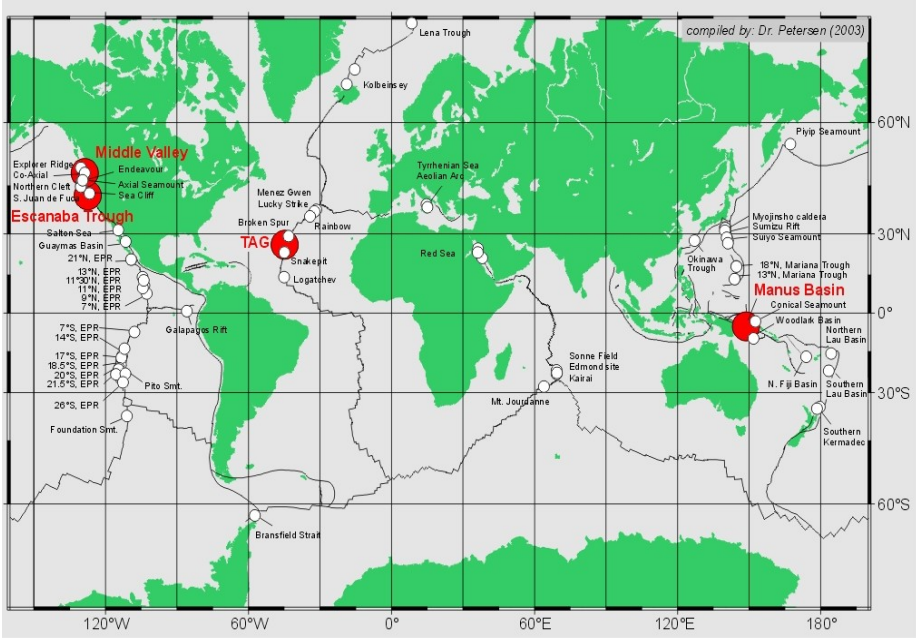


Figura 2.7. Distribución de los principales sistemas hidrotermales en el mundo. Tomado de Federal Institute for Geosciences and Natural Resources. http://www.bgr.de/ecord/index.html?/ecord/solid_earth/solid_earth.htm

2.6.5. Hidrotermalismo en otras partes del universo.

Los procesos hidrotermales tienen una íntima relación con la formación y evolución planetaria y es muy probable que existan o hayan existido en otros cuerpos del sistema solar. Por ello, los sistemas hidrotermales y sus depósitos se consideran como objetivos primordiales en la búsqueda de evidencias fósiles de vida.

Existe la fundada sospecha de la existencia de fluidos bajo la superficie de algunos cuerpos planetarios de nuestro sistema solar. Los resultados de Europa, la luna helada de Júpiter, enviados por la sonda Galileo permiten considerar a este satélite como un importante objetivo para la exploración de sistemas hidrotermales extraterrestres.

También existe la posibilidad de que hayan existido sistemas hidrotermales en la historia temprana de los asteroides externos (cercanos a Júpiter), los cuales se consideran relacionados con las contritas carbonosas. En estos asteroides existen minerales originados por alteración hidrotermal que ocurre, por lo general, entre 50 ºC y 100 ºC.

También se considera probable la existencia de ambientes hidrotermales en la historia temprana de Marte. Se piensa que todavía hace unos 3,500 millones de años fueron comunes los depósitos de composición silícea producidos por la acción hidrotermal. También se especula sobre la posible existencia de agua en el subsuelo de ese planeta debido a la presencia de canales, dispersos caóticamente, que aparecen alrededor de los cráteres de impacto sobre la superficie del planeta. Se cree que éstos pueden haberse formado por la aportación catastrófica de un gran volumen de agua proporcionada por acuíferos subterraneos poco profundos. Al mismo tiempo, los espectrómetros de emisión para la detección de anomalías térmicas han descubierto hematita especular en superficies

específicas de ese planeta; en el ambiente terrestre, dichos depósitos se precipitan únicamente en ambientes hidrotermales.

2.6.6 Hipótesis hidrotermal del origen de la vida.

2.6.6.1. La hipótesis de John B. Corliss.

John B. Corliss, oceanógrafo de la Oregon State University, planeó y dirigió la expedición de 1977 del submarino Alvin, la cual llevó al sorpresivo descubrimiento de los manantiales submarinos de las islas Galápagos y de sus complejos sistemas de vida asociados en lo que hasta entonces se consideraba un lugar frío, en oscuridad total y desolado (Weiss, 1977; Corliss *et al.*, 1979). Poco después, expuso la hipótesis hidrotermal del origen de la vida (Corliss *et al.*, 1980, 1981). Corliss y su equipo mantuvieron la noción de Oparin, la cuál plantea que los primeros organismos eran heterótrofos, es decir, incapaces de elaborar su propia materia orgánica.

2.6.6.2 La hipótesis de Wächtershäuser.

La hipótesis hidrotermal del origen de la vida de Corliss empezó a cobrar importancia cuando el químico alemán Günter Wächtershäuser planteó la hipótesis de que los primeros organismos serían de tipo termofílico y, a diferencia de lo expuesto por Oparin y Corliss, quimioautótrofos. Tales organismos tendrían un metabolismo que se efectuaba en la superficie de partículas sólidas de sulfuros de metales de transición, principalmente sulfuros de hierro.

La pirrotita reacciona con el H_2S, cambiando su sistema de cristalización para transformarse en pirita, con lo que se produce energía libre y electrones, lo que favorece los procesos metabólicos. Los iones metálicos en los sulfuros desempeñarían el papel de catalizadores, ya que en condiciones prebióticas no existían las enzimas (Wächtershäuser, 1988a, 1988b).

Huber y Wächtershäuser (1997) reportaron que, añadiendo selenio como catalizador a las superficies de NiS-FeS, obtuvieron ácido acético (CH_3-CO·OH) y metil mercaptano (CH_3-SH), reacción a la que consideran como iniciadora del origen quimioautotrófico de la vida. Posteriormente, Huber y Wächtershäuser (1998) emprendieron la experimentación con compuestos propios de las chimeneas hidrotermales. Ellos produjeron reacciones en cadena que culminaron con la síntesis de péptidos que se formaron sobre superficies de (Fe,Ni)S a partir de aminoácidos, usando como catalizadores CO, H_2S o CH_3SH, a 100 °C y pH de 7–10. Este logro es de suma importancia debido a que los péptidos son compuestos similares a proteínas.

2.6.6.3 Hipótesis de Russell.

La hipótesis de Russell postula que la vida surgió en los manantiales termales submarinos que contenían H_2S y Fe lixiviado por los fluidos calientes de la primitiva corteza basáltica, rica en este metal. En el fondo oceánico, estas sustancias reaccionaban entre sí para precipitar FeS en cristales microscópicos, que constituyen las chimeneas o montículos que se forman sobre las ventilas hidrotermales en el piso oceánico.

Como una de las condiciones esenciales para las primeras células era contar con membranas que aislaran el protoplasma, Russell postula que los poros o cavidades dentro de la espuma de sulfuros de hierro que forma las chimeneas, desempeñaron inicialmente el papel de armazón que favoreció el desarrollo de las membranas verdaderas (Figura 2.8).

Este precipitado poroso de sulfuros de hierro sirvió como filtro que retuvo las moléculas orgánicas sintetizadas a gran profundidad gracias a las altas temperaturas de las rocas magmáticas en enfriamiento. La alta concentración de material orgánico favorecería la organización de moléculas cada vez más complejas, hasta alcanzar la frontera con la materia viva: el ácido ribonucleico (RNA) (Russell, *et al*., 2001).

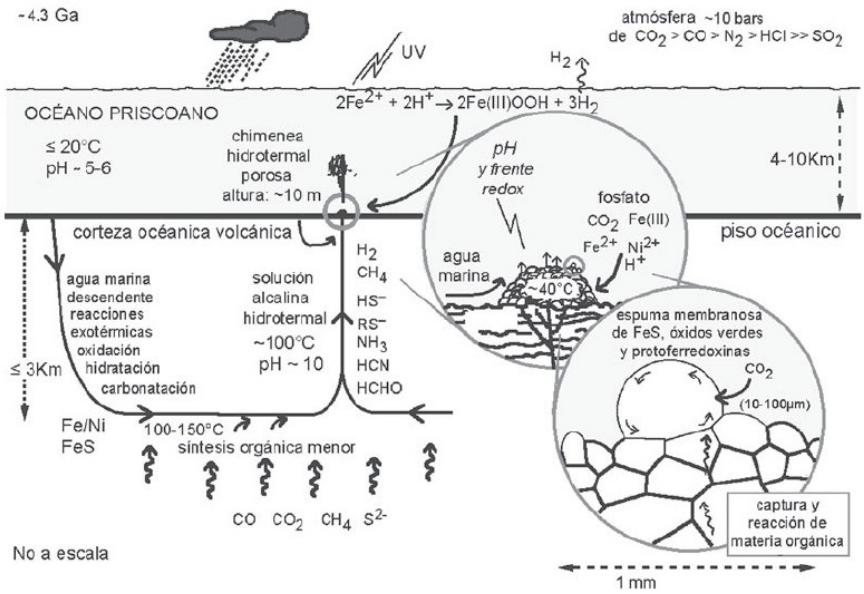


Figura 2.8. Diagrama esquemático en el que se muestra la hipótesis de Russell y colaboradores sobre el origen de la vida. Consiste en la presencia de una celda de circulación de agua por convección dentro del sustrato océanico. El agua marina fría desciende hasta llegar a una fuente magmática de calor donde se calienta, con lo que adquiere el poder de lixiviar las rocas del piso oceánico llevando en solución a la superficie del mismo los componentes que precipitan como sulfuros metálicos en cuyos poros se aglutinan ulteriormente componentes orgánicos, en condiciones favorables para su evolución hasta la formación de los primeros organismos (Modificado de Russell *et al.*, 2001).

2.7. Métodos acoplados de análisis para la identificación de moléculas generadas bajo condiciones hidrotermales.

El primer trabajo en el que se hace pasar una fase móvil gaseosa a través de una columna data de 1951, dando lugar a la técnica conocida como cromatografía de gases. Esta técnica, descrita por Martin y James en 1952, es en la actualidad un método usado ampliamente para la separación de los componentes volátiles y semivolátiles de una muestra.

La combinación de altas resoluciones, sensibilidad y tiempos de análisis cortos, la han convertido en una técnica de rutina usada en la mayoría de los laboratorios químicos.

2.7.1. Cromatografía de gases.

En cromatografía de gases, la muestra se inyecta en la fase móvil, la cual es un gas inerte (generalmente He). En esta fase, los distintos componentes de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fijada en una columna. Actualmente, las más empleadas son las columnas capilares. La columna se encuentra dentro de un horno con programación de temperatura. La velocidad de migración de cada componente (y en consecuencia su tiempo de retención en la columna) será función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria.

Cada soluto presente en la muestra tiene una diferente afinidad hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación: los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente. Un factor clave en este equilibrio es la presión de vapor de los compuestos (en general, a mayor presión de vapor, menor tiempo de retención en la columna). Como consecuencia de

esta diferencia de movilidad, los diversos componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente mediante el empleo de los detectores seleccionados.

Existen tres técnicas básicas de inyección de muestras (líquidas o gaseosas) en columnas capilares: split, split-less y on column. Las dos primeras consisten en inyectar y vaporizar la muestra en una cámara de vaporización. El sistema split desvía la mayor parte de la muestra fuera del sistema cromatográfico y envía sólo una pequeña fracción a la columna. El método split-less dirige toda la muestra a la columna, por lo que resulta más adecuado para el análisis de trazas o de componentes muy volátiles. La inyección on column se lleva a cabo en frío, eliminando la etapa de vaporización que podría producir la descomposición de los compuestos termolábiles.

En ocasiones, es necesario efectuar una extracción previa con un disolvente adecuado e inyectar el extracto en la columna (extracción líquido-líquido)

2.7.2. Espectrometría de masas.

La espectrometría de masas (MS) es una de las técnicas analíticas más completas que existen. Recientemente, esta técnica se utiliza no sólo en investigación, sino también en análisis de rutina de procesos industriales como control de calidad, etc.

Sus principales cualidades son:

- Capacidad de identificación de forma prácticamente inequívoca, ya que proporciona un espectro característico de cada molécula.
- Cuantitativa: permite medir la concentración de las sustancias.

- Gran sensibilidad: habitualmente se detectan concentraciones del orden de ppm o ppb. Inclusive es posible detectar en algunos casos hasta ppt o ppq.
- Universal y específica.
- Proporciona información estructural sobre la molécula analizada.
- Suministra información isotópica.
- Es una técnica rápida: se puede realizar un espectro en décimas de segundo.

La ionización de la muestra procede mediante diferentes métodos. El sistema de ionización más frecuente es el de impacto electrónico que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas. Además de moléculas ionizadas o iones moleculares (M+) también se forman iones fragmento debido a la descomposición de los iones moleculares con exceso de energía. El tipo y proporción relativa de cada uno de estos fragmentos es característico de las moléculas analizadas y de las condiciones del proceso de ionización. Una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ión será dependiente de su masa. La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado. El espectro de masas puede almacenarse en la memoria de la computadora para compararse con espectros de una

colección de espectros (librería) y proceder a su identificación. También puede estudiarse para averiguar la naturaleza de la molécula que le dio origen.

2.7.3. Acoplamiento cromatografía de gases-espectrometría de masas.

La cromatografía de gases es una técnica que tiene la cualidad de separar mezclas muy complejas, sin embargo, una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, únicamente disponemos del tiempo de retención para la identificación los picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando analizamos muestras con un número elevado de componentes. Por otra parte, la espectrometría de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente. Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, GC ("Gas Chromatography") y MS ("Mass Spectrometry") da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas.

La utilización de la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas requiere sistemas especiales de conexión. En principio, se trata de dos técnicas que trabajan en fase gaseosa y necesitan una muy pequeña cantidad de muestra para su análisis, por lo que son muy compatibles. El único obstáculo serio a la hora de realizar su acoplamiento es que el efluente que emerge de la columna cromatográfica sale a presión atmosférica y debe introducirse en el interior del espectrómetro de masas que trabaja a alto vacío. Actualmente,

el acoplamiento directo resulta fácil cuando se utiliza la cromatografía de gases capilar, que es el caso más habitual.

En resumen, una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elusión sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas.

En este proceso, el espectrómetro de masas, además de proporcionar los espectros, actúa como detector cromatográfico al registrar la corriente iónica total generada en la fuente iónica, cuya representación gráfica constituye el cromatograma o "TIC" (total ion current). En efecto, la corriente iónica generada por todos los iones da lugar a un pico gaussiano de área proporcional a la concentración del compuesto detectado.

En el caso de mezclas complejas, el cromatograma obtenido puede presentar muchos picos, algunos de ellos muy próximos, resultando difícil la identificación rápida y fiable de algún compuesto de interés. Cuando se desea explícitamente localizar la presencia de uno o varios compuestos determinados con la mayor rapidez o con la máxima sensibilidad posible se recurre a la técnica de detección SIR ("selected ion recording"). En esta modalidad de trabajo se detectan solamente algunas masas de interés, en lugar de trabajar con el total de los iones (TIC). De esta forma, se aumenta la selectividad del método, reduciéndose las interferencias. (Gutiérrez M.C. y Droguet M., 2002).

3. METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN

3.1. Elección de la materia prima

El objetivo de los experimentos realizados en el presente trabajo es estudiar los productos que se generan al poner a reaccionar amoniaco y dióxido de carbono bajo condiciones hidrotermales.

Debido a la complejidad que involucra la introducción de gases al reactor y su enorme incertidumbre en cuanto a los moles totales de cada reactivo presentes en el seno de la reacción, se optó por utilizar NH_4HCO_3 como precursor para CO_2 y NH_3.

El NH_4HCO_3 se descompone en NH_3 y CO_2 a 60 grados centígrados (referencia #) bajo el siguiente esquema de reacción:

$$NH_4HCO_3 \xrightarrow{\Delta\ (60^{o}C)} NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Utilizando NH_4HCO_3 se tiene la certeza de la cantidad de materia que se pone a reaccionar, debido a que la preparación de disoluciones es muy precisa si se utiliza el material adecuado; así mismo, la introducción de líquidos al reactor es mucho más simple.

3.2. Equipo.

3.2.1. El minireactor Parr® para realizar simulaciones hidrotermales.

Las reacciones de síntesis prebiótica en condiciones hidrotermales simuladas se realizaron en un minireactor Parr® de acero inoxidable de volumen fijo (500 ml). Dicho reactor soporta una presión máxima de 550 bar y una temperatura máxima de 500 ºC.

En todos los experimentos el reactor fue evacuado con ayuda de una bomba de vacío hasta alcanzar una presión de $1x10^{-1}$ mbar para eliminar el aire.

Posteriormente se introduce la disolución de NH_4HCO_3 que se encuentra ya al vacío, se colocan los sensores de presión y temperatura, mismos que registran cualquier cambio en el sistema desde el inicio y a lo largo de todo el experimento. Por último, el reactor es colocado en su base para iniciar el calentamiento.

Figura 3.1. Minireactor Parr® utilizado para simular atmósferas hidrotermales.

Al momento en que concluye el tiempo destinado para la reacción, se suspende el calentamiento y cuando la temperatura ambiente es alcanzada el reactor se desconecta, desmonta y su vaso es sumergido en agua fría, posteriormente el reactor es abierto para recuperar el producto de reacción que se encuentra en fase acuosa.

Como medida de seguridad adicional, se verifica la integridad de los sellos interiores cada determinado número de reacciones, así mismo, se verifican fugas llenando con agua y calentando un día completo registrando los cambios en la presión.

3.2.2. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas

Las determinaciones gases/masas se efectuaron en un cromatógrafo de gases Varian® serie CP-3800 acoplado a un espectrómetro de masas del tipo trampa de iones MS 4000, que se encuentra en el mismo laboratorio de trabajo.

El equipo tiene instalada una columna Factor-Four VF-5ms de sílice fundida. La composición de la fase estacionaria es: 5% fenilo y 95% dimetil-polisiloxano; tiene 30 m de longitud, diámetro interno de 0.25 mm y externo de 0.39 mm con grosor de película de 0.25 μm. Se utiliza Helio como gas acarreador.

El espectrómetro de masas funcionó en modo de impacto electrónico a 70eV haciendo un barrido continuo de masas (SCAN) en el rango de 50 a 500 m/z.

La temperatura en las zonas de transferencia al detector es 200 ºC.

3.2.3. Sistema de alto vacío.

El sistema de vacío con el que se realiza la sustracción de gases tanto del reactor como del matraz que contiene la disolución de NH_4HCO_3, está compuesto por una línea de vacío de vidrio que posee llaves plásticas para alto vacío, las cuáles están compuestas por tres empaques ("o-ring", elaborados de etileno-propileno). La línea está conectada a una bomba de vacío de aspas giratorias (serie B modelo DUO 008B de Balzers Vaccum Components), la cuál tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de 11.1 m^3/h, proporcionando una presión menor a $2x10^{-3}$ mbar. Dicha bomba está a su vez conectada a una bomba de difusión de aceite que alcanza presiones hasta de $1.3x10^{-4}$ mbar.

Todo el sistema anteriormente descrito se enlaza a un par de detectores, uno de vacío mediano (Leybold TR 301 DN16KF modelo 15740 con filamento de tungsteno), que mide presiones hasta de $9.9x10^{-4}$ mbar. El segundo detector es de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813 con una reproducibilidad de 0.1%) y detecta presiones de 1 hasta 200 mbar. La lectura de las presiones se realiza a través de un medidor COMBITRON CM 351 que tiene un sistema Leybold para hacer mediciones continuas.

3.2.4. Otros materiales

El material de vidrio (vasos de precipitados, matraces, pipetas, embudo de separación, probeta) es de la marca PYREX® y forma parte del equipo básico del laboratorio.

Se utilizó papel filtro Whatman® tamaño de poro 0.7µm

Balanza analítica Mettler AE240

Balanza granataria marca OHAUS®

Parrillas de calentamiento con agitador magnético Barnstead/Thermolyne®

3.2.5 Reactivos

El NH_4HCO_3 grado R.A. utilizado, fue adquirido en Mallinckrodt Chemicals®. No se realizó ningún tratamiento previo a su utilización.

El NaCl utilizado como auxiliar en las extracciones líquido-líquido es grado Q.P. y fue adquirido en Química Meyer®. Se calcina en una mufla durante 8 horas a 500 ºC para eliminar cualquier rastro de materia orgánica o contaminante que pudiera alterar los resultados obtenidos por cromatografía.

El diclorometano (CH_2Cl_2) utilizado para extraer los productos orgánicos provenientes de las reacciones es grado cromatográfico y fue adquirido en Mallinckrodt Chemicals®.

El agua con la que se realizaron las disoluciones de NH_4HCO_3 es bidestilada y provista por grupos industriales de aguas purificadas de México®

Los gases (He y N_2) que alimentan al cromatógrafo de gases/masas son provistos por PRAXAIR®, de acuerdo con las especificaciones de alta pureza.

3.3. Preparación de los reactivos.

3.3.1 Preparación de la fase líquida.

Se prepara una disolución 1M de NH_4HCO_3 con agua bidestilada hervida. El agua se hierve para eliminar el O_2, CO_2 y/o cualquier otro gas disuelto.

Posteriormente, se transfieren 200 mL de esa disolución a un matraz de bola de 500 mL que se congela con nitrógeno líquido para poder evacuar los gases atmosféricos con ayuda de la línea de vacío (figura 3.2).

Figura 3.2. Matraz congelado con nitrógeno líquido y conectado a la línea de vacío.

Finalmente, se transfiere la disolución al reactor (que ya está al vacío) a través de la llave para transferencia de líquidos (ver figura 3.1).

3.3.2. Preparación de la fase sólida

La fase sólida empleada fue pirita, uno de los principales minerales en los sistemas de ventilas y por lo tanto el catalizador dominante en las reacciones de síntesis de compuestos orgánicos en ambientes hidrotermales.

La pirita (FeS_2) es un mineral metamórfico brillante, magnético y de color amarillo oro. Dicho mineral es un compuesto que presenta un enlace disulfuro (figura 3.3), con una entalpía de formación de -178.2 $kJmol^{-1}$, abunda en todos los yacimientos donde se encuentran sulfuros metálicos y en casi todas las rocas.

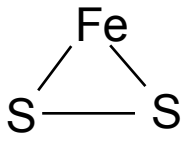


Figura 3.3. Estructura de la pirita en la que se distingue su enlace disulfuro.

A elevadas temperaturas la pirita reacciona con el agua formando sulfuro de hidrógeno (H_2S) y óxido de hierro (FeO), el cuál reacciona con el agua creando un ambiente muy reductor debido a la producción de hidrógeno molecular. (Huheey, E.J.,1978).

$$2FeO + H2O \longrightarrow Fe_2O_3 \downarrow + H_2$$

La pirita de origen hidrotermal con la que se trabajó ya había sido analizada anteriormente utilizando difracción de rayos X. Su pureza es de 99% (ver anexo A).

Antes de utilizar la pirita para hacer los experimentos es necesario que ésta pase por los siguientes tratamientos:

- Se pulveriza con ayuda de un mortero de acero cocido.
- Se tamiza utilizando una malla del número 50, con lo que se obtienen partículas mayores a 300µm.
- Se lava con una disolución de ácido nítrico al 5%
- Se enjuaga con agua destilada hasta que el pH sea neutro.
- Se seca en una estufa a 60 ºC
- Se almacena en un lugar seco.

3.4. Experimentación.

3.4.1 Blancos.

3.4.1.1. Simulación de sistemas hidrotermales sin pirita.

Para verificar que es necesario un catalizador para llevar a cabo la formación de moléculas orgánicas bajo condiciones hidrotermales, se realizó el siguiente experimento:

$$200\text{mL } NH_4HCO_3 \text{ 1M} \xrightarrow[\text{7 horas de reacción}]{\text{290 ºC}} \text{¿ ?}$$

3.4.1.2. Simulación de sistemas hidrotermales sin fuente de Nitrógeno o Carbono.

Para verificar que los productos orgánicos obtenidos en los experimentos de síntesis hidrotermal eran el resultado de la transformación del material precursor NH_4HCO_3 y no impurezas de la pirita se realizó el siguiente experimento.

$$\text{200mL de agua bidestilada hervida} \xrightarrow[\substack{\text{3 gramos de pirita} \\ \text{7 horas de reacción}}]{\text{290 ºC}} \text{¿?}$$

3.4.2. Variación de la temperatura de reacción

Todas las reacciones de síntesis prebiótica bajo condiciones hidrotermales simuladas se llevaron a cabo de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

$$\text{200 mL } NH_4HCO_3 \text{ 1M} \xrightarrow[\text{3 g pirita}]{\substack{\text{T (ºC)} \\ \text{7 horas}}} \text{Moléculas orgánicas}$$

donde el parámetro a evaluar fue la temperatura. Las reacciones realizadas fueron las siguientes:

Tabla 3.1. Reacciones realizadas en el estudio térmico

Reacción	Temperatura	Reacción	Temperatura
1	100 ºC	5	260 ºC
2	140 ºC	6	290 ºC
3	200 ºC	7	320 ºC
4	230 ºC	8	350 ºC

.

Los límites de temperatura se fijaron en base a la información que se tiene sobre ventilas hidrotermales. Se sabe que la mayoría de estos sistemas poseen temperaturas que van de los 100 hasta los 400 ºC.

El equipo con el que se realizan las simulaciones hidrotermales es capaz de calentar y mantener el sistema a 100 ºC, sin embargo, al reactor no le es posible estabilizarse a 400 ºC, motivo por el cuál el límite superior de temperatura fue 350 ºC.

Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

3.5. Análisis de la muestra.

3.5.1. Preparación de la muestra para su análisis.

Una vez que el tiempo de reacción llega a su fin, el reactor se deja enfriar hasta que alcanza la temperatura ambiente, posteriormente se sumerge el cuerpo del mismo en agua fría. Cuando alcanzan el equilibrio, se remueve la parte principal del reactor y se retira el vaso que contiene la muestra.

El producto de reacción es filtrado para eliminar los sólidos suspendidos (pirita, grafito, partículas de acero, etc.) utilizando un embudo de vidrio y papel filtro.

El filtrado se recibe en un matraz de bola de 500 mL fondo plano, inmediatamente se añaden 5 gramos de NaCl y 50 mL de diclorometano. La mezcla se agita con un agitador magnético durante 1 hora para posteriormente completar la extracción introduciendo la mezcla de reacción en un embudo de separación de vidrio de 500 mL y agitando manualmente. La emulsión se deja reposar por 5 minutos y la fase inferior, que es la que corresponde al diclorometano, se transfiere a un vaso de precipitados de 250 mL.

La fase acuosa se regresa al matraz de bola de fondo plano y se le adicionan 50 mL más de diclorometano y se repite la operación anterior.

Finalmente, los 150 mL de diclorometano que están contenidos en el vaso de precipitados se colocan en la campana protegidos con papel aluminio y se dejan evaporar a temperatura ambiente. Cuando el volumen es de aproximadamente 3 mL el extracto se transfiere a un vial de 5 ml limpio, pesado y etiquetado para terminar de evaporar el disolvente con ayuda de una corriente de nitrógeno.

Por último, se pesaron los viales con el extracto seco y se agregó el estándar interno; 10µL de una disolución de fenilciclohexano 100ppm. Posteriormente se añadieron 20 µL de metanol para disolver el extracto.

Se inyectaron 2 µL de la mezcla resultante en el cromatógrafo de gases/masas.

3.5.2. Parámetros cromatográficos.

El programa cromatográfico presentó las siguientes características:

Temperatura del inyector: 300 ºC, modo splitless, rampa de calentamiento iniciando a 40 ºC manteniendo por un minuto, aumento de 22 ºC/min hasta alcanzar la temperatura de 300 ºC, el tiempo de análisis total es de 50 minutos.

El espectrómetro de masas funcionó en modo de impacto electrónico a 70eV haciendo un barrido continuo de masas (SCAN) en el rango de 50 a 500 m/z, los espectros obtenidos fueron procesados utilizando el software de Varian® MS Data Review.

Todos los espectros de masas fueron identificados comparándolos con la librería NIST MS Search 2.0 y cotejando con la biblioteca libre Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) que se encuentra en la red.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Blancos.

4.1.1 Simulación de sistemas hidrotermales sin pirita.

Para este experimento se utilizaron 200mL de una disolución 1M de NH_4HCO_3. La disolución se calentó dentro del reactor a 290ºC durante 7 horas.

La muestra se preparó para su análisis según lo descrito en la sección 3.4.1.

Se obtuvo el siguiente cromatograma:

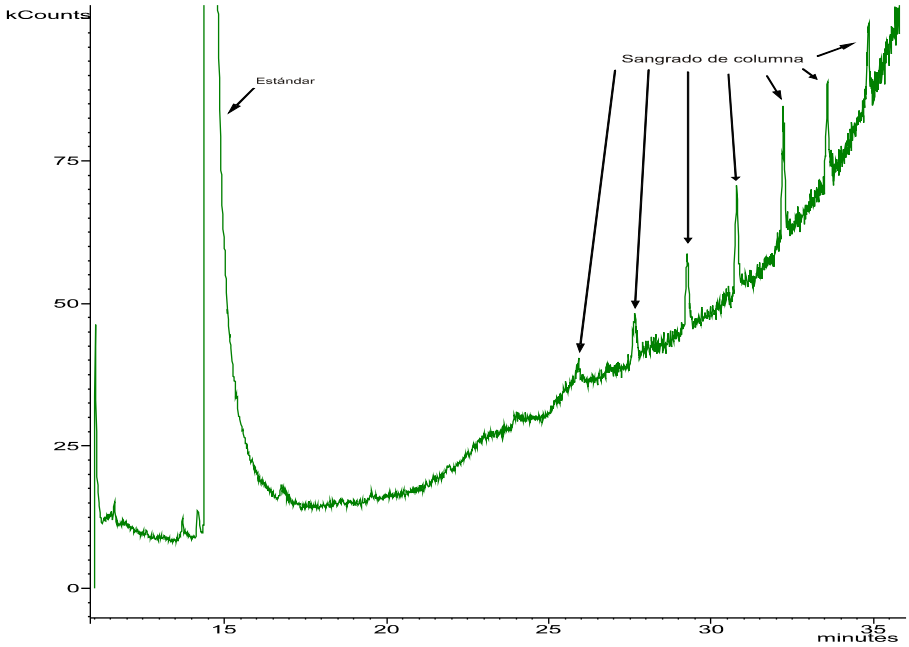


Figura 4.1. Cromatograma obtenido de la separación mediante cromatografía de gases de los compuestos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 290ºC, después de 7 horas de reacción de 200 mL de una disolución 1M de NH_4HCO_3. Condiciones: Temperatura del inyector: 300 ºC, modo splitless, rampa de calentamiento iniciando a 40 ºC manteniendo por un minuto, aumento de 22ºC/min hasta alcanzar la temperatura de 300ºC. Columna Factor-Four VF-5ms de sílice fundida, 5% fenilo y 95% dimetil-polisiloxano, 30m de longitud, diámetro interno 0.25 mm y externo 0.39 mm, grosor de película 0.25 µm. Gas acarreador:

Helio. Detector: Espectrómetro de masas. Volumen inyectado: 2µ L. Identificación de los picos: Solo se identificaron los picos correspondientes al sangrado de la columna, no se detectaron compuestos orgánicos.

Después de analizar el cromatograma, se concluyó que en ausencia de un catalizador reactivo como la pirita (FeS_2), no hay formación de compuestos orgánicos.

Dicho resultado indica dos cosas:

1. Las condiciones de presión y temperatura a las que se somete la mezcla de reacción no proveen la cantidad de energía suficiente para romper los enlaces de NH_3 (66.6 Kcal/mol) y CO_2 (86 Kcal/mol) por lo que dichas moléculas son incapaces de formar enlaces nuevos y por lo tanto no forman compuestos orgánicos.
2. Aunque el acero inoxidable ha sido reportado como catalizador en algunos casos (McCollom, 1999; Rushdi, 2001), el vaso de acero del reactor en el que se realizaron los experimentos, no hace las veces de catalizador.

4.1.2. Simulación de sistemas hidrotermales sin fuente de nitrógeno ni carbono.

Para este experimento se utilizaron 200mL de agua destilada hervida y 3 gramos de pirita, la mezcla se calentó dentro del reactor a 290 ºC durante 7 horas.

La muestra se preparó para su análisis según lo descrito en la sección 3.4.1.

Se obtuvo el siguiente cromatograma:

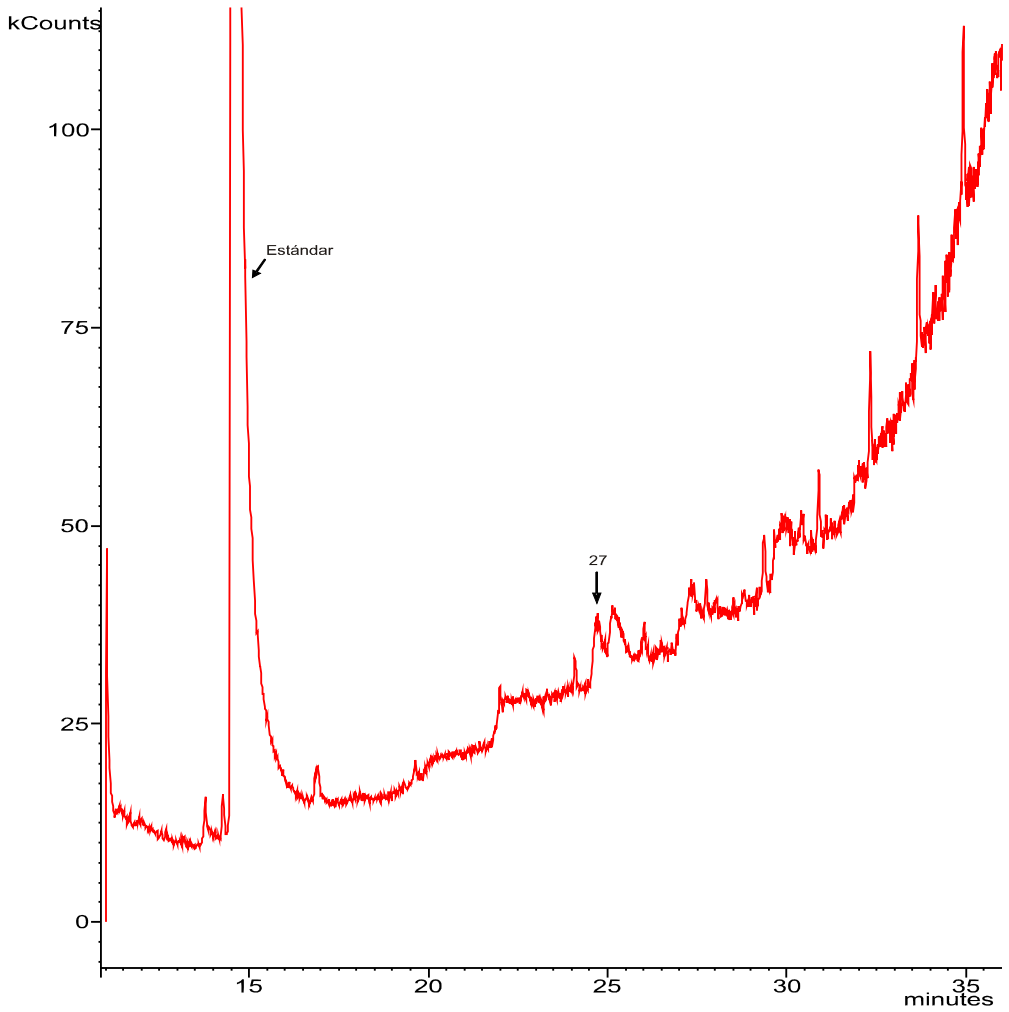


Figura 4.2. . Cromatograma obtenido de la separación mediante cromatografía de gases de los compuestos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 290 ºC, después de 7 horas de reacción de 200 mL de agua destilada en presencia de 3 gramos de pirita. Condiciones: Temperatura del inyector: 300 ºC, modo splitless, rampa de calentamiento iniciando a 40 ºC manteniendo por un minuto, aumento de 22 ºC/min hasta alcanzar la temperatura de 300 ºC. Columna Factor-Four VF-5ms de sílice fundida, 5% fenilo y 95% dimetil-polisiloxano, 30 m de longitud, diámetro interno 0.25 mm y externo 0.39 mm, grosor de película 0.25 µm. Gas acarreador: Helio. Detector: Espectrómetro de masas. Identificación de los picos: 27= Ciclooctasulfuro. No se detectaron compuestos orgánicos.

Después de analizar el cromatograma, se concluyó que en ausencia de un precursor para crear compuestos (como es el NH_4HCO_3), no hay formación de productos orgánicos.

Tal resultado indica que todos los compuestos orgánicos que se registraron en los experimentos con NH_4HCO_3 y pirita son producto de una formación y ruptura de enlaces entre la fuente de Nitrógeno y Carbono catalizada por la superficie mineral.

Con esto podemos descartar que los compuestos provengan de la pirita, es decir, que el mineral contenga inclusiones que al calentarse se liberen y produzcan resultados falsos.

4.2. Evaluación de la temperatura en la formación de moléculas orgánicas bajo condiciones hidrotermales simuladas.

Se realizaron 8 experimentos térmicos con la finalidad de observar el efecto que tiene la temperatura en la cantidad y el tipo de compuestos que se generan.

Todos los ensayos térmicos se realizaron bajo el siguiente esquema de reacción general:

$$200\ \text{mL}\ NH_4HCO_3\ 1M \xrightarrow[\text{3 g pirita}]{\text{T (ºC)}\ \text{7 horas}} \text{Moléculas orgánicas}$$

***Tabla 4.1**. Reacciones realizadas en los experimentos térmicos.*

Reacción	Temperatura de reacción
1	100 ºC
2	140 ºC
3	200 ºC
4	230 ºC
5	260 ºC
6	290 ºC
7	320 ºC
8	350 ºC

Las moléculas orgánicas generadas en las ocho diferentes reacciones de síntesis prebiótica bajo condiciones hidrotermales simuladas, fueron separadas por cromatografía de gases e identificadas por espectrometría de masas según el procedimiento descrito en la sección 3.4.1.

A continuación se muestra un cromatograma representativo de cada una de las reacciones realizadas así como la tabla 4.2, la cual muestra de manera condensada la información que se logró extraer de los cromatogramas presentados, es decir, muestra las moléculas que se lograron separar por cromatografía de gases e identificar con ayuda de la espectrometría de masas.

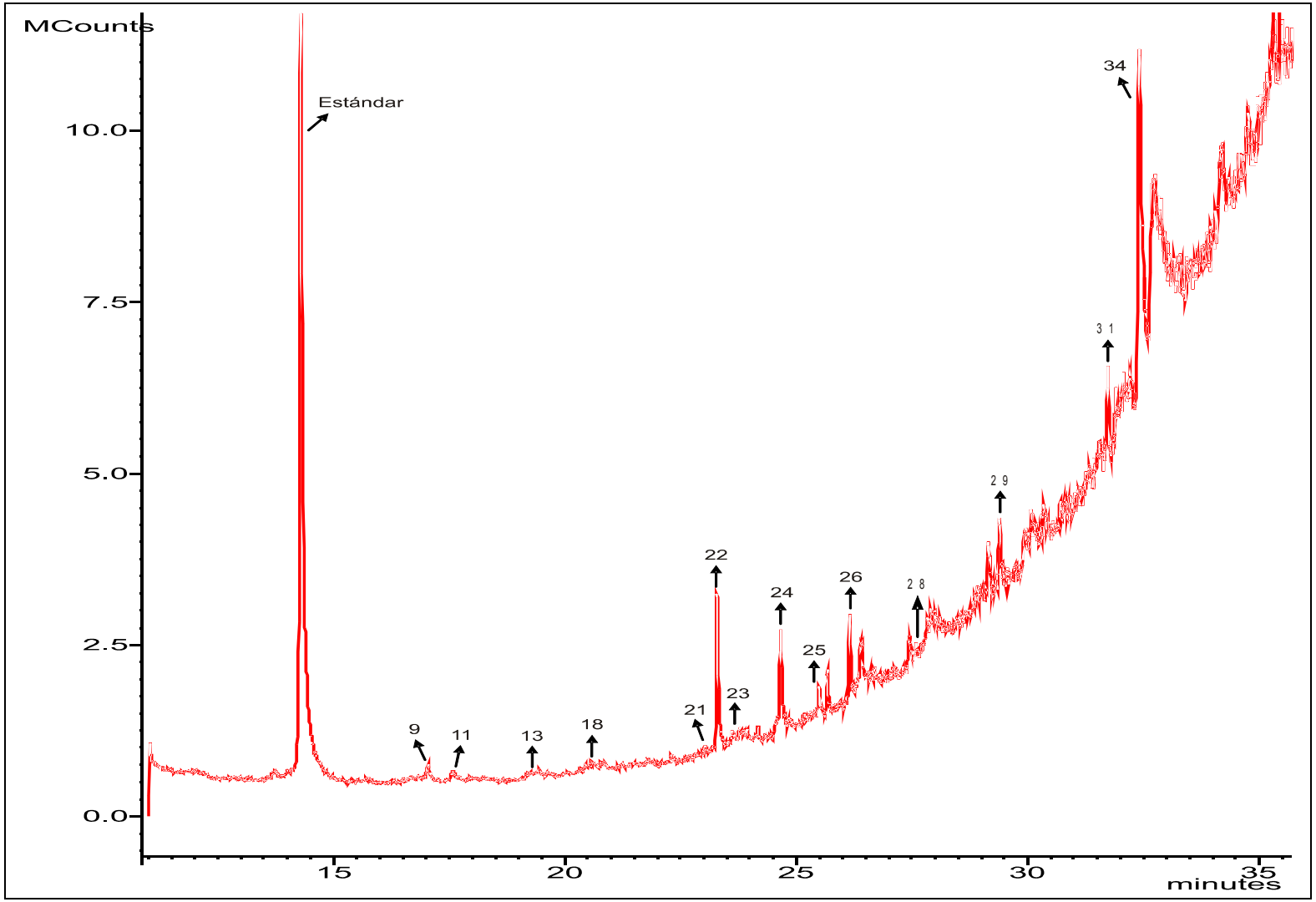


Figura 4.3. Cromatograma obtenido de la separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 100 ºC, después de 7 horas de reacción de 200 mL de una disolución 1M de NH_4HCO_3 en presencia de 3 gramos de pirita. Condiciones: Temperatura del inyector: 300 ºC, modo splitless, rampa de calentamiento iniciando a 40 ºC manteniendo por un minuto, aumento de 22 ºC/min hasta alcanzar la temperatura de 300 ºC. Columna Factor-Four VF-5ms de sílice fundida, 5% fenilo y 95% dimetil-polisiloxano, 30 m de longitud, diámetro interno 0.25 mm y externo 0.39 mm, grosor de película 0.25 µm. Gas acarreador: Helio. Detector: Espectrómetro de masas. Identificación de los picos: 9 = 1-feniloctano, 11 = Xylazina, 13 = Ftalato de dietilo, 18 = Ácido 2-pentadecilester-2-tiofencarboxílico, 21 = Acetiletiltetrametiltetralina, 22 = Butiloctilftalato, 23 = Ciclododecametanol, 24 = Ftalato de dibutilo, 25 = Ácido hexadecanóico, 26 = 9-metoxi-2,3,5,7-tetrametil-pirrol-3,2-quinolina, 28 = 3-4-dimetil-6-(2,4-dimetilfeniltiobencenamina), 29 = Ácido 2-etilhexilester-3-(4-metoxifenil)-2-propanóico, 31 = Ftalato de butilneopentilo.

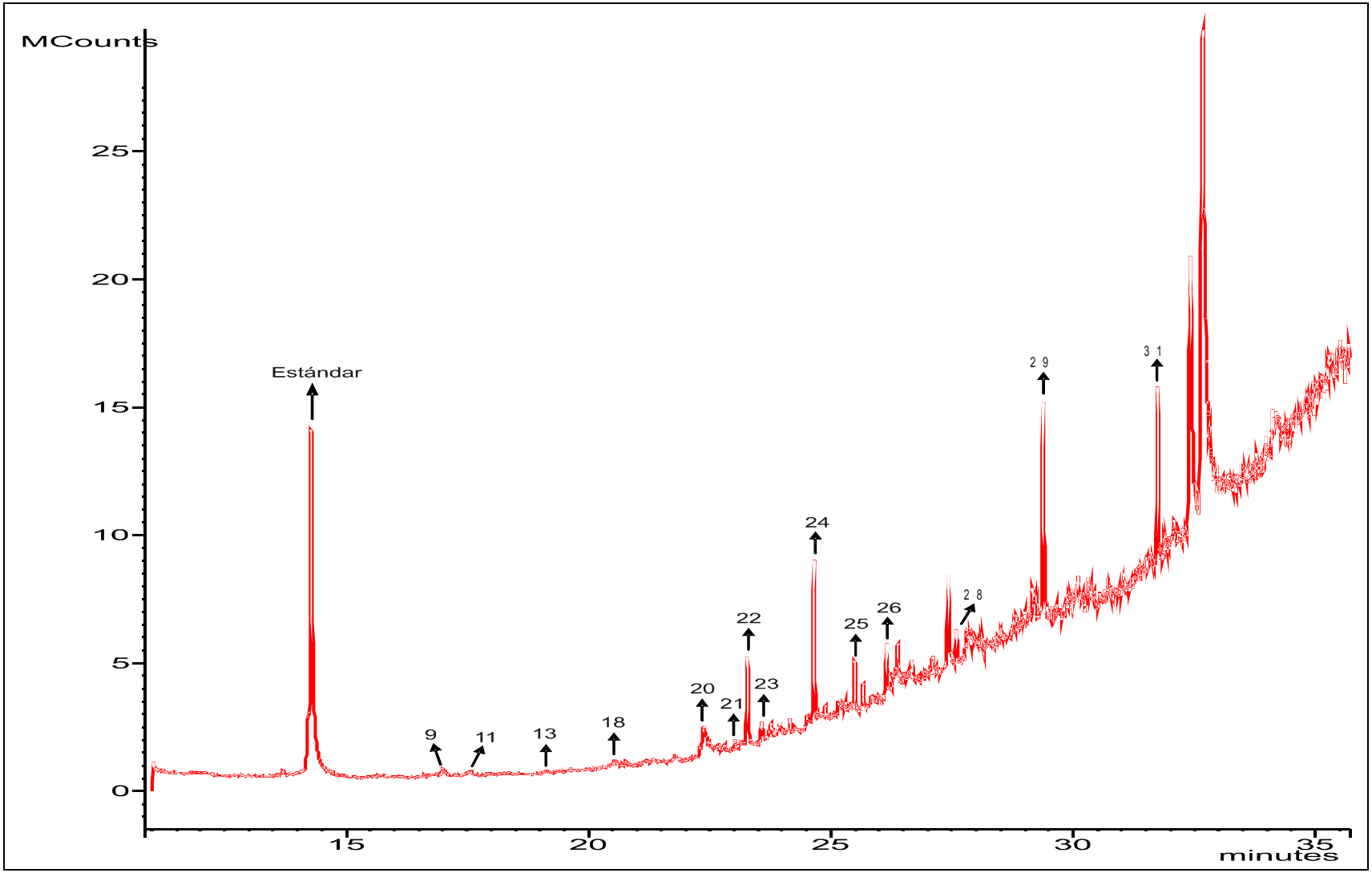


Figura 4.4. Cromatograma obtenido de la separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 140 ºC, después de 7 horas de reacción de 200 mL de una disolución 1M de NH_4HCO_3 en presencia de 3 gramos de pirita. Condiciones: Temperatura del inyector: 300 ºC, modo splitless, rampa de calentamiento iniciando a 40 ºC manteniendo por un minuto, aumento de 22 ºC/min hasta alcanzar la temperatura de 300 ºC. Columna Factor-Four VF-5ms de sílice fundida, 5% fenilo y 95% dimetil-polisiloxano, 30 m de longitud, diámetro interno 0.25 mm y externo 0.39 mm, grosor de película 0.25 µm. Gas acarreador: Helio. Detector: Espectrómetro de masas. Identificación de los picos: 9 = 1-feniloctano, 11 = Xylazina, 13 = Ftalato de dietilo, 18 = Ácido 2-pentadecilester-2-tiofencarboxílico, 20 = 3-(2-etilpiperidina)-1-propanol, 21 = Acetiletiltetrametiltetralina, 22 = Butiloctilftalato, 23 = Ciclododecametanol, 24 = Ftalato de dibutilo, 25 = Ácido hexadecanóico, 26 = 9-metoxi-2,3,5,7-tetrametil-pirrol-3,2-quinolina, 28 = 3-4-dimetil-6-(2,4-dimetilfeniltiobencenamina), 29 = Ácido 2-etilhexilester-3-(4-metoxifenil)-2-propanóico, 31 = Ftalato de butilneopentilo.

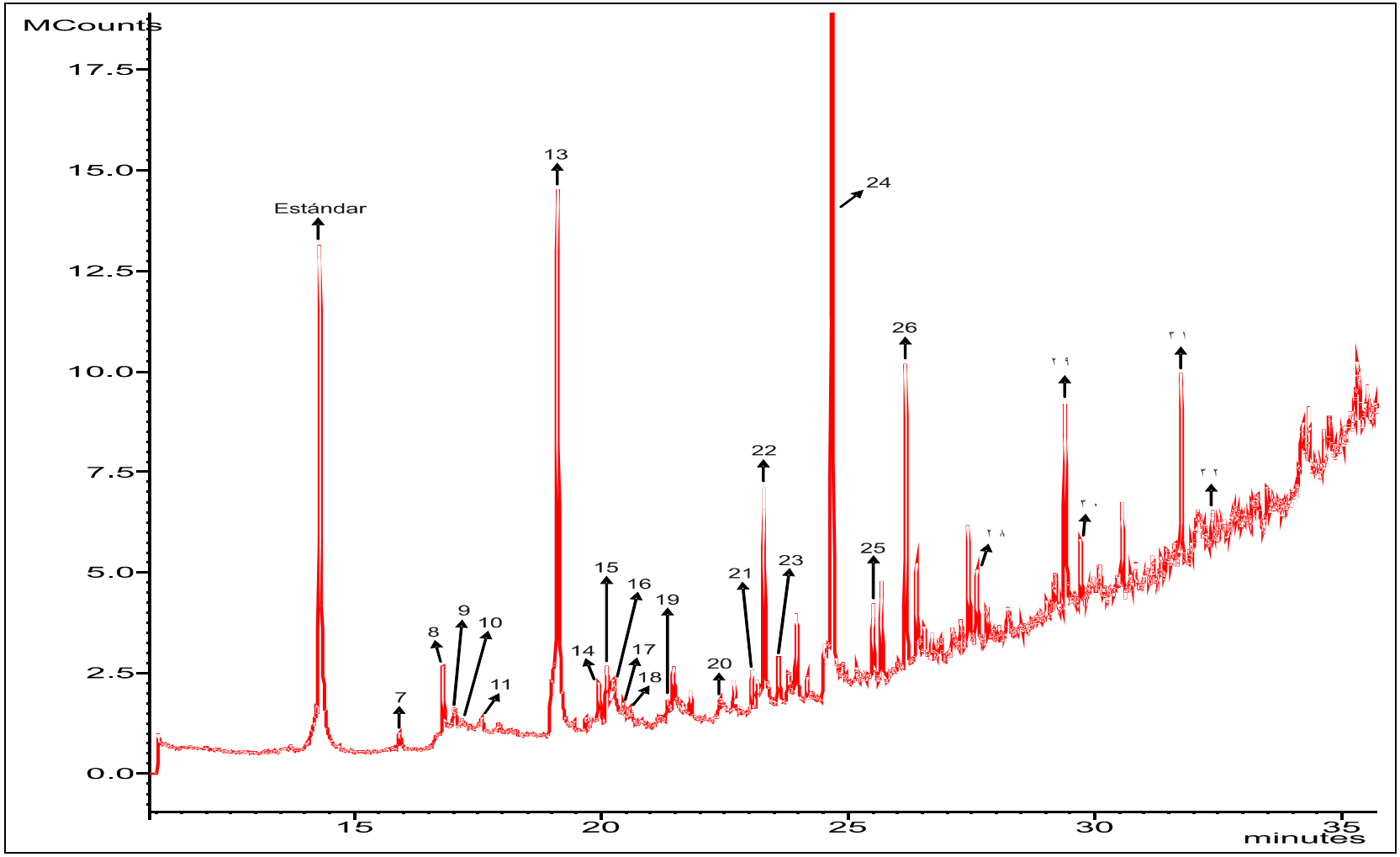


Figura 4.5. Cromatograma obtenido de la separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 200 ºC, después de 7 horas de reacción de 200 mL de una disolución 1M de NH_4HCO_3 en presencia de 3 gramos de pirita. Condiciones: Temperatura del inyector: 300 ºC, modo splitless, rampa de calentamiento iniciando a 40 ºC manteniendo por un minuto, aumento de 22 ºC/min hasta alcanzar la temperatura de 300 ºC. Columna Factor-Four VF-5ms de sílice fundida, 5% fenilo y 95% dimetil-polisiloxano, 30 m de longitud, diámetro interno 0.25 mm y externo 0.39 mm, grosor de película 0.25 µm. Gas acarreador: Helio. Detector: Espectrómetro de masas. Identificación de los picos: 7 = 3,5,9-trimetil-2,4,8-decatrien-dol, 8 = 4-terbutil-2-metiltiofenol, 9 = 1-feniloctano, 10 = 2-metil-2-undecanotiol, 11 = Xylazina, 13 = Ftalato de dietilo, 14 = Decildecanoato, 15 = 3-(2-pentenil)-4-metil-2-tetrahidrofuranona, 16 = Salsolina, 17 = 2,5-diterbutil-1,4-difenol, 18 = Ácido 2-pentadecilester-2-tiofencarboxílico, 19 = p-bencilfenol, 20 = 3-(2-etilpiperidina)-1-propanol, 21 = Acetiletiltetrametiltetralina, 22 = Butiloctilftalato, 23 = Ciclododecametanol, 24 = Ftalato de dibutilo, 25 = Ácido hexadecanóico, 26 = 9-metoxi-2,3,5,7-tetrametil-pirrol-3,2-quinolina, 28 = 3-4-dimetil-6-(2,4-dimetilfeniltiobencenamina), 29 = Ácido 2-etilhexilester-3-(4-metoxifenil)-2-propanóico, 30 = Ftalato de bencilbutilo, 31 = Ftalato de butilneopentilo, 32 = Ácido metilester-7-oxodehidroabiético.

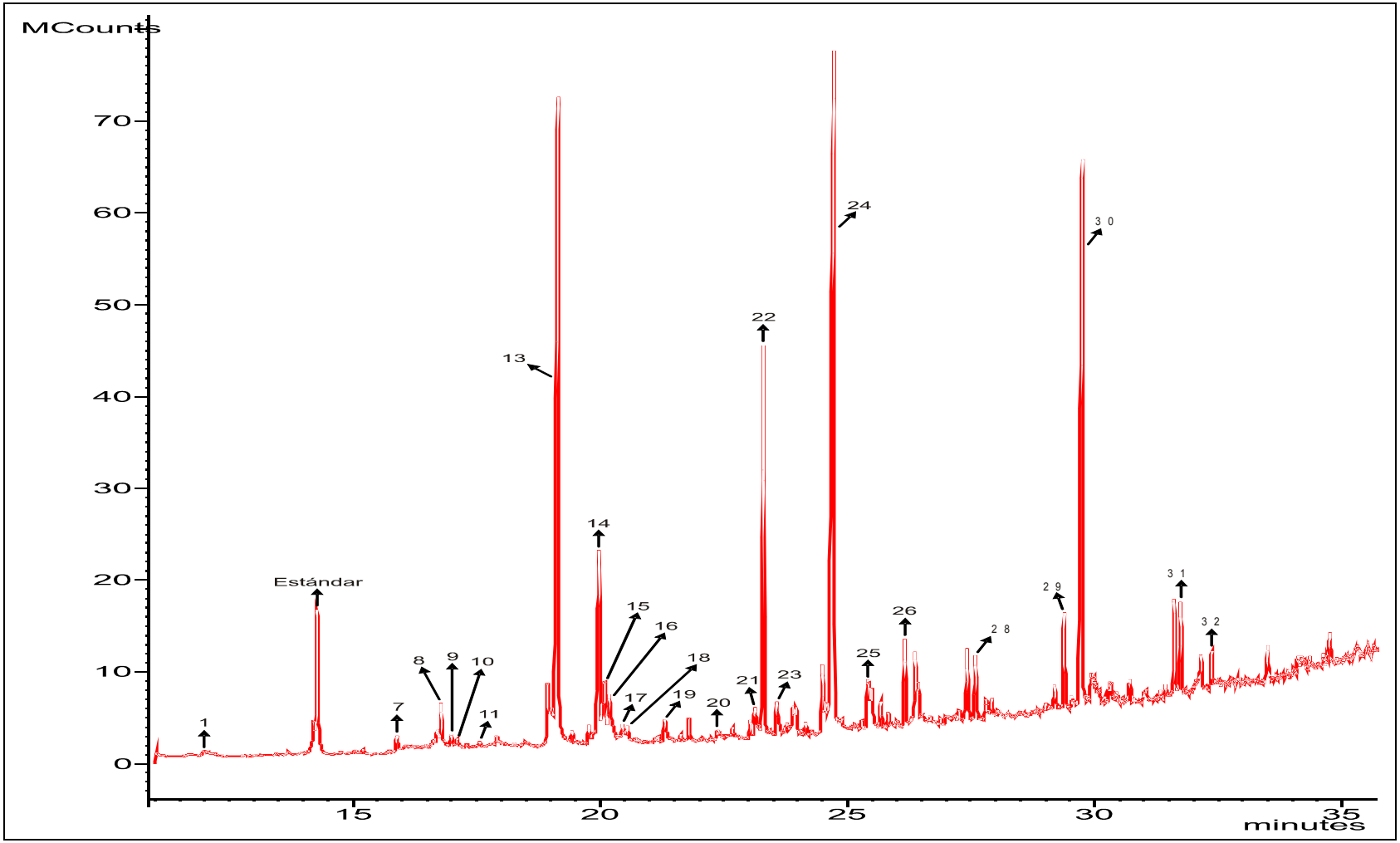


Figura 4.6. Cromatograma obtenido de la separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 230 ºC, después de 7 horas de reacción de 200 mL de una disolución 1M de NH_4HCO_3 en presencia de 3 gramos de pirita. Condiciones: Temperatura del inyector: 300 ºC, modo splitless, rampa de calentamiento iniciando a 40 ºC manteniendo por un minuto, aumento de 22 ºC/min hasta alcanzar la temperatura de 300 ºC. Columna Factor-Four VF-5ms de sílice fundida, 5% fenilo y 95% dimetil-polisiloxano, 30m de longitud, diámetro interno 0.25 mm y externo 0.39 mm, grosor de película 0.25 µm. Gas acarreador: Helio. Detector: Espectrómetro de masas. Identificación de los picos: 1 = 2,3-dimetil-2,4-hexadieno, 7 = 3,5,9-trimetil-2,4,8-decatrien-dol, 8 = 4-terbutil-2-metiltiofenol, 9 = 1-feniloctano, 10 = 2-metil-2-undecanotiol, 11 = Xylazina, 13 = Ftalato de dietilo, 14 = Decildecanoato, 15 = 3-(2-pentenil)-4-metil-2-tetrahidrofuranona, 16 = Salsolina, 17 = 2,5-diterbutil-1,4-difenol, 18 = Ácido 2-pentadecilester-2-tiofencarboxílico, 19 = p-bencilfenol, 20 = 3-(2-etilpiperidina)-1-propanol, 21 = Acetiletiltetrametiltetralina, 22 = Butiloctilftalato, 23 = Ciclododecametanol, 24 = Ftalato de dibutilo, 25 = Ácido hexadecanóico, 26 = 9-metoxi-2,3,5,7-tetrametil-pirrol-3,2-quinolina, 28 = 3-4-dimetil-6-(2,4-dimetilfeniltiobencenamina), 29 = Ácido 2-etilhexilester-3-(4-metoxifenil)-2-propanóico, 30 = Ftalato de bencilbutilo, 31 = Ftalato de butilneopentilo, 32 = Ácido metilester-7-oxodehidroabiético.

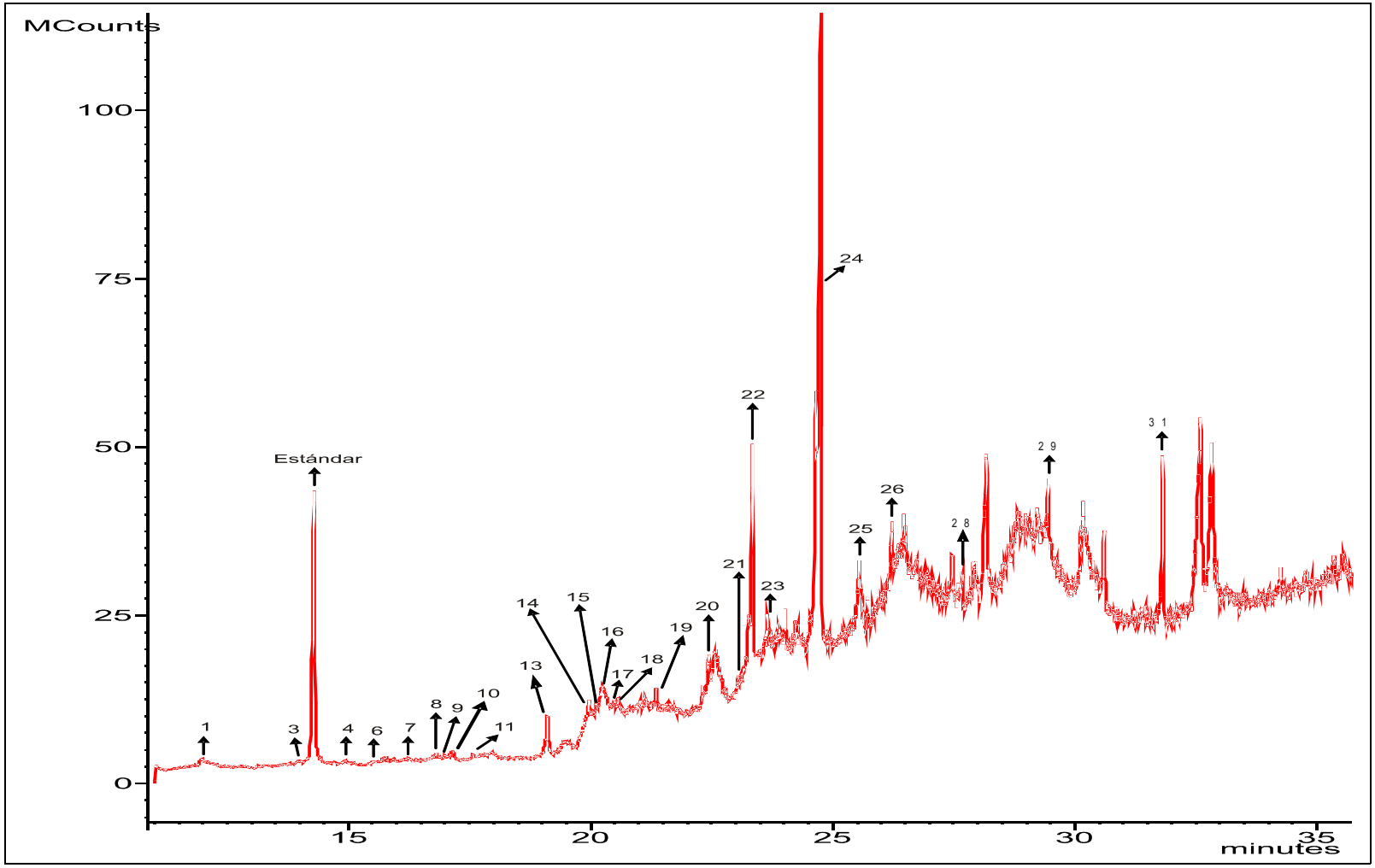


Figura 4.7. Cromatograma obtenido de la separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 260 ºC, después de 7 horas de reacción de 200 mL de una disolución 1M de NH_4HCO_3 en presencia de 3 gramos de pirita. Condiciones: Temperatura del inyector: 300 ºC, modo splitless, rampa de calentamiento iniciando a 40 ºC manteniendo por un minuto, aumento de 22 ºC/min hasta alcanzar la temperatura de 300 ºC. Columna Factor-Four VF-5ms de sílice fundida, 5% fenilo y 95% dimetil-polisiloxano, 30m de longitud, diámetro interno 0.25 mm y externo 0.39 mm, grosor de película 0.25 µm. Gas acarreador: Helio. Detector: Espectrómetro de masas. Identificación de los picos: 1 = 2,3-dimetil-2,4-hexadieno, 3 = Acetato de Hexenilo, 4 = 2-terbutil-4-metilfenol, 6 = Bifenilo, 7 = 3,5,9-trimetil-2,4,8-decatrien-dol, 8 = 4-terbutil-2-metiltiofenol, 9 = 1-feniloctano, 10 = 2-metil-2-undecanotiol, 11 = Xylazina, 13 = Ftalato de dietilo, 14 = Decildecanoato, 15 = 3-(2-pentenil)-4-metil-2-tetrahidrofuranona, 16 = Salsolina, 17 = 2,5-diterbutil-1,4-difenol, 18 = Ácido 2-pentadecilester-2-tiofencarboxílico, 19 = p-bencilfenol, 20 = 3-(2-etilpiperidina)-1-propanol, 21 = Acetiletiltetrametiltetralina, 22 = Butiloctilftalato, 23 = Ciclododecametanol, 24 = Ftalato de dibutilo, 25 = Ácido hexadecanóico, 26 = 9-metoxi-2,3,5,7-tetrametil-pirrol-3,2-quinolina, 28 = 3-4-dimetil-6-(2,4-dimetilfeniltiobencenamina), 29 = Ácido 2-etilhexilester-3-(4-metoxifenil)-2-propanóico, 31 = Ftalato de butilneopentilo.

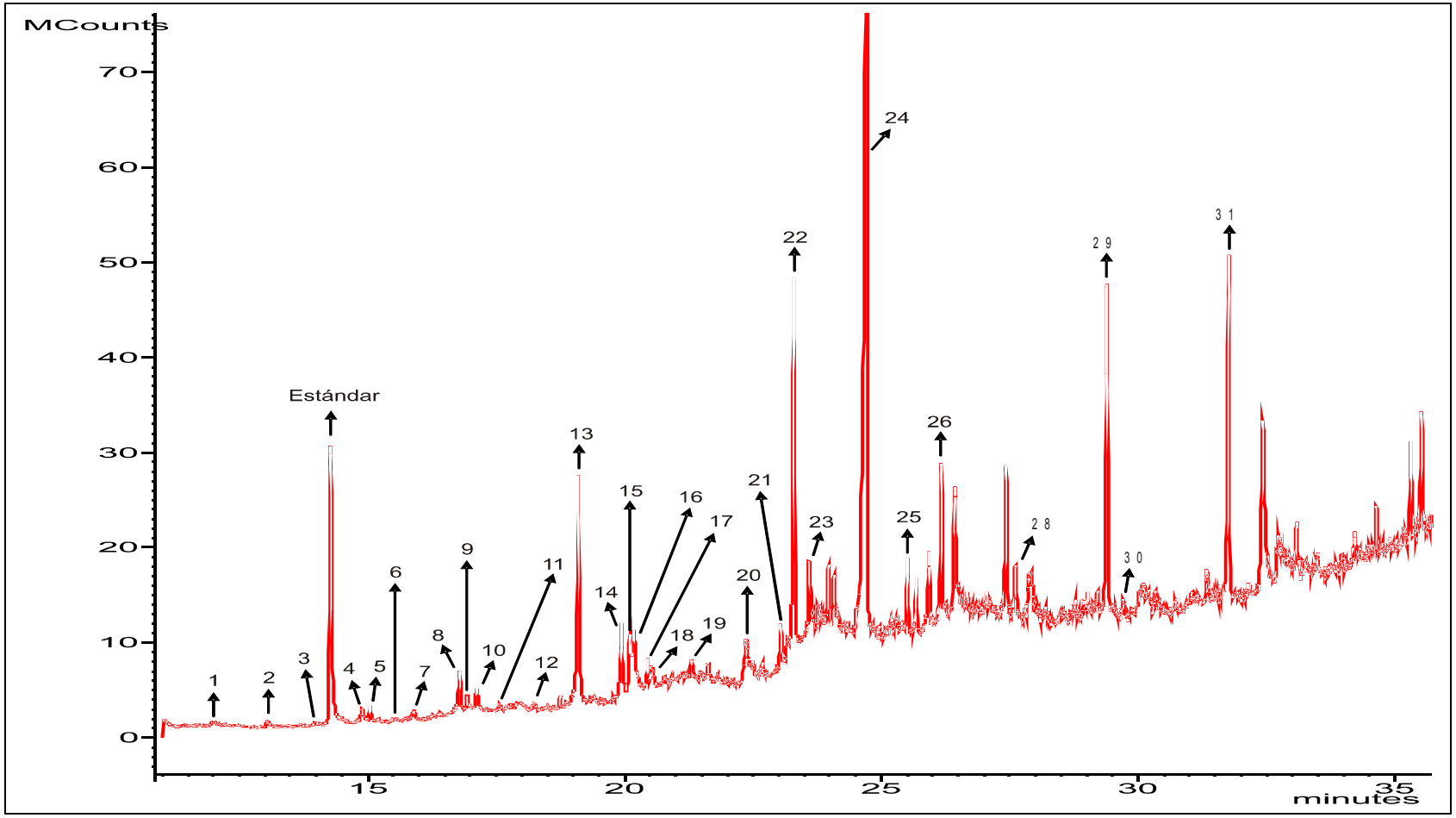


Figura 4.8. Cromatograma obtenido de la separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 290 ºC, después de 7 horas de reacción de 200 mL de una disolución 1M de NH_4HCO_3 en presencia de 3 gramos de pirita. Condiciones: Temperatura del inyector: 300 ºC, modo splitless, rampa de calentamiento iniciando a 40 ºC manteniendo por un minuto, aumento de 22 ºC/min hasta alcanzar la temperatura de 300 ºC. Columna Factor-Four VF-5ms de sílice fundida, 5% fenilo y 95% dimetil-polisiloxano, 30 m de longitud, diámetro interno 0.25mm y externo 0.39 mm, grosor de película 0.25 µm. Gas acarreador: Helio. Detector: Espectrómetro de masas. Identificación de los picos: 1 = 2,3-dimetil-2,4-hexadieno, 2 = 1-fenilhexano, 3 = Acetato de hexenilo, 4 = 2-terbutil-4-metilfenol, 5 = 1-fenilheptano, 6 = Bifenilo, 7 = 3,5,9-trimetil-2,4,8-decatrien-dol, 8 = 4-terbutil-2-metiltiofenol, 9 = 1-feniloctano, 10 = 2-metil-2-undecanotiol, 11 = Xylazina, 12 = 1-nonenilbenceno, 13 = Ftalato de dietilo, 14 = Decildecanoato, 15 = 3-(2-pentenil)-4-metil-2-tetrahidrofuranona, 16 = Salsolina, 17 = 2,5-diterbutil-1,4-difenol, 18 = Ácido 2-pentadecilester-2-tiofencarboxílico, 19 = p-bencilfenol, 20 = 3-(2-etilpiperidina)-1-propanol, 21 = Acetiletiltetrametiltetralina, 22 = Butiloctilftalato, 23 = Ciclododecametanol, 24 = Ftalato de dibutilo, 25 = Ácido hexadecanóico, 26 = 9-metoxi-2,3,5,7-tetrametil-pirrol-3,2-quinolina, 28 = 3-4-dimetil-6-(2,4-dimetilfeniltiobencenamina), 29 = Ácido 2-etilhexilester-3-(4-metoxifenil)-2-propanóico, 30 = Ftalato de Bencilbutilo, 31 = Ftalato de Butilneopentilo.

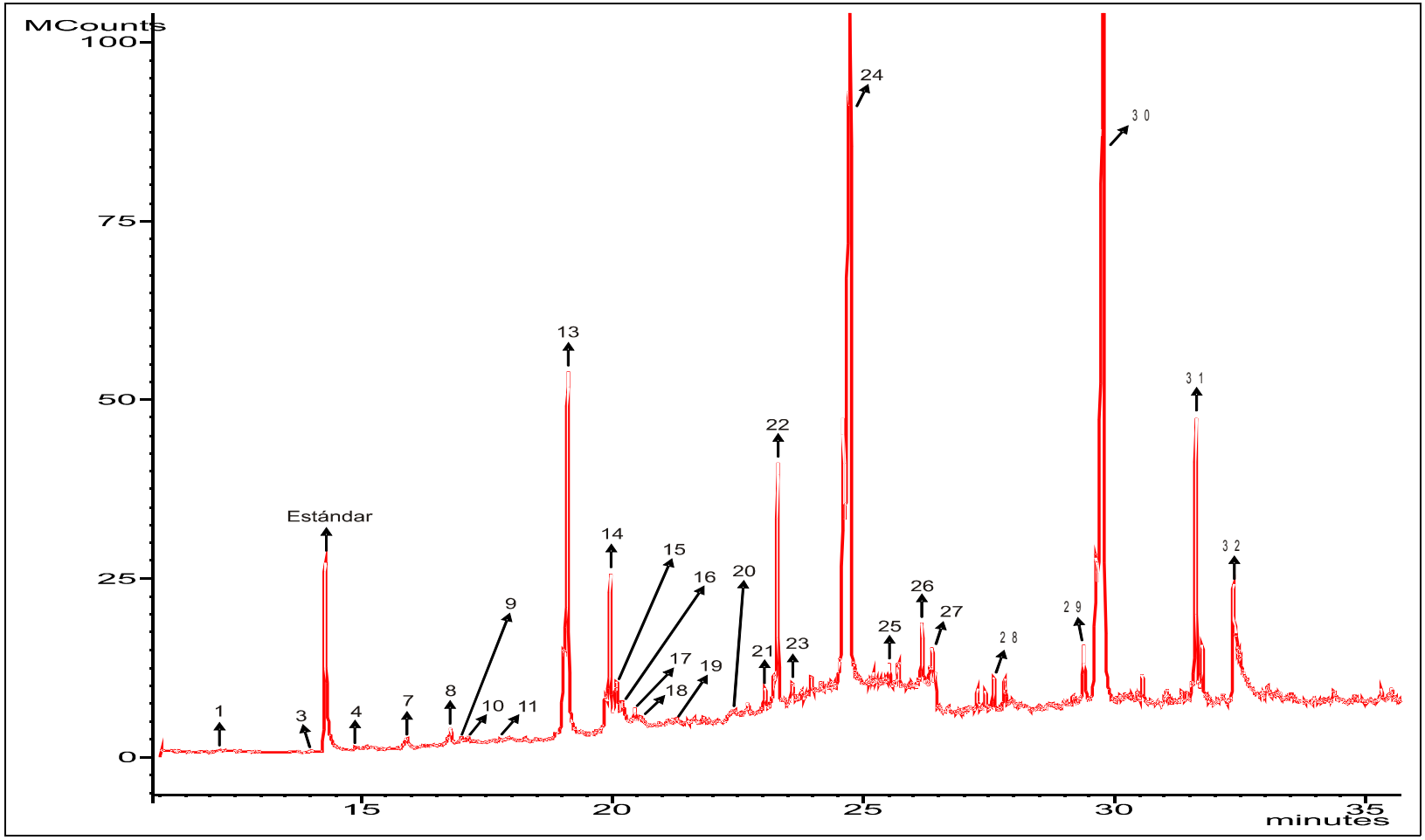


Figura 4.9. Cromatograma obtenido de la separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 320 ºC, después de 7 horas de reacción de 200 mL de una disolución 1M de NH_4HCO_3 en presencia de 3 gramos de pirita. Condiciones: Temperatura del inyector: 300 ºC, modo splitless, rampa de calentamiento iniciando a 40 ºC manteniendo por un minuto, aumento de 22 ºC/min hasta alcanzar la temperatura de 300 ºC. Columna Factor-Four VF-5ms de sílice fundida, 5% fenilo y 95% dimetil-polisiloxano, 30 m de longitud, diámetro interno 0.25 mm y externo 0.39 mm, grosor de película 0.25 µm. Gas acarreador: Helio. Detector: Espectrómetro de masas. Identificación de los picos: 1 = 2,3-dimetil-2,4-hexadieno, 3 = Acetato de hexenilo, 4 = 2-terbutil-4-metilfenol, 7 = 3,5,9-trimetil-2,4,8-decatrien-dol, 8 = 4-terbutil-2-metiltiofenol, 9 = 1-feniloctano, 10 = 2-metil-2-undecanotiol, 13 = Ftalato de dietilo, 14 = Decildecanoato, 15 = 3-(2-pentenil)-4-metil-2-tetrahidrofuranona, 16 = Salsolina, 17 = 2,5-diterbutil-1,4-difenol, 18 = Ácido 2-pentadecilester-2-tiofencarboxílico, 19 = p-bencilfenol, 20 = 3-(2-etilpiperidina)-1-propanol, 21 = Acetiletiltetrametiltetralina, 22 = Butiloctilftalato, 23 = Ciclododecametanol, 24 = Ftalato de dibutilo, 25 = Ácido hexadecanóico, 26 = 9-metoxi-2,3,5,7-tetrametil-pirrol-3,2-quinolina, 27 = Ciclooctasulfuro, 28 = 3-4-dimetil-6-(2,4-dimetilfeniltiobencenamina), 29 = Ácido 2-etilhexilester-3-(4-metoxifenil)-2-propanóico, 30 = Ftalato de bencilbutilo, 31 = Ftalato de butilneopentilo, 32 = Ácido metilester-7-oxodehidroabiético.

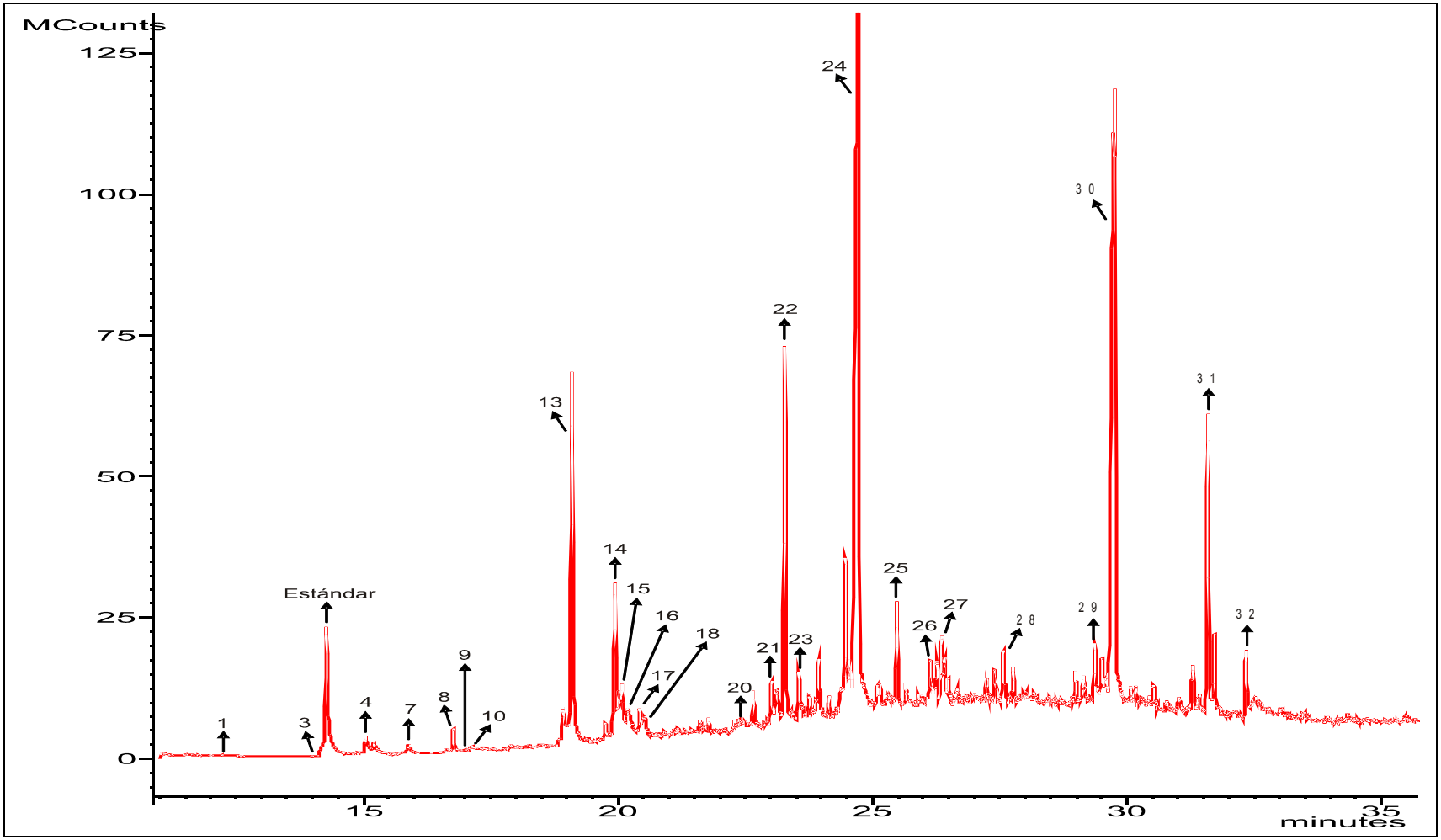


Figura 4.10. Cromatograma obtenido de la separación mediante cromatografía de gases de los compuestos orgánicos producidos en el sistema hidrotermal simulado a 350 ºC, después de 7 horas de reacción de 200 mL de una disolución 1M de NH_4HCO_3 en presencia de 3 gramos de pirita. Condiciones: Temperatura del inyector: 300 ºC, modo splitless, rampa de calentamiento iniciando a 40 ºC manteniendo por un minuto, aumento de 22 ºC/min hasta alcanzar la temperatura de 300 ºC. Columna Factor-Four VF-5ms de sílice fundida, 5% fenilo y 95% dimetil-polisiloxano, 30m de longitud, diámetro interno 0.25 mm y externo 0.39 mm, grosor de película 0.25 µm. Gas acarreador: Helio. Detector: Espectrómetro de masas. Identificación de los picos: 1 = 2,3-dimetil-2,4-hexadieno, 3 =Acetato de hexenilo, 4 = 2-terbutil-4-metilfenol, 7 = 3,5,9-trimetil-2,4,8-decatrien-dol, 8 = 4-terbutil-2-metiltiofenol, 9 = 1-feniloctano, 10 = 2-metil-2-undecanotiol, 13 = Ftalato de dietilo, 14 = Decildecanoato, 15 = 3-(2-pentenil)-4-metil-2-tetrahidrofuranona, 16 = Salsolina, 17 = 2,5-diterbutil-1,4-difenol, 18 = Ácido 2-pentadecilester-2-tiofencarboxílico, 20 = 3-(2-etilpiperidina)-1-propanol, 21 = Acetiletiltetrametiltetralina, 22 = Butiloctilftalato, 23 = Ciclododecametanol, 24 = Ftalato de dibutilo, 25 = Ácido hexadecanóico, 26 = 9-metoxi-2,3,5,7-tetrametil-pirrol-3,2-quinolina, 27 = Ciclooctasulfuro, 28 = 3-4-dimetil-6-(2,4-dimetilfeniltiobencenamina), 29 = Ácido 2-etilhexilester-3-(4-metoxifenil)-2-propanóico, 30 = Ftalato de bencilbutilo, 31 = Ftalato de butilneopentilo, 32 = Ácido metilester-7-oxodehidroabiético.

Tabla 4.2.4. *Moléculas identificadas en los cromatogramas de las figuras 4.3 a 4.10.*

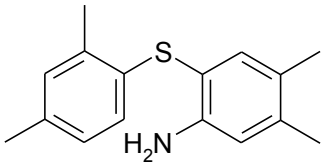
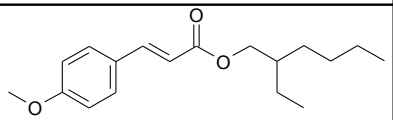
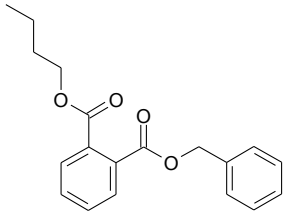
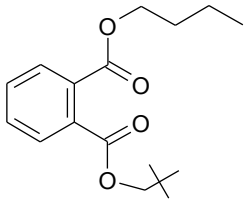
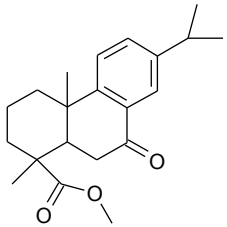
X = Presencia del compuesto, - = ausencia del compuesto.

Compuesto	Nombre	Tiempo de retención (min)	Estructura	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Punto de ebullición	Presencia o ausencia del compuesto por reacción							
							1	2	3	4	5	6	7	8
1	2,3-dimetil-2,4-hexadieno	11.994		C_8H_{14}	110	140 ºC	-	-	-	X	X	X	X	X
2	1-fenilhexano	13.051		$C_{12}H_{18}$	162	226 ºC	-	-	-	-	-	X	-	-
3	Acetato de hexenilo	13.979		$C_8H_{14}O_2$	142	165 ºC	-	-	-	-	X	X	X	X
4	2-terbutil-4-metilfenol	14.875		$C_{11}H_{16}O$	164	244 ºC	-	-	-	-	X	X	X	X
5	1-fenilheptano	15.046		$C_{13}H_{20}$	176	233 ºC	-	-	-	-	-	X	-	-

6	Bifenilo	15.516		$C_{12}H_{10}$	154	255 ºC	-	-	-	-	X	X	-	-
7	3,5,9-trimetil-2,4,8-decatrien-dol	15.899	OH	$C_{13}H_{22}O$	194	107 ºC	-	-	X	X	X	X	X	X
8	4-terbutil-2-metiltiofenol	16.788	HS	$C_{11}H_{16}S$	180	246 ºC	-	-	X	X	X	X	X	X
9	1-feniloctano	16.99		$C_{14}H_{22}$	190	261 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X
10	2-metil-2-undecanotiol	17.123	HS	$C_{12}H_{26}S$	202	266 ºC	-	-	X	X	X	X	X	X
11	Xylazina	17.571	H N S N	$C_{12}H_{16}N_2S$	220	264 ºC	X	X	X	X	X	X	-	-
12	1-nonenilbenceno	18.246		$C_{15}H_{22}$	202	183 ºC	-	-	-	-	-	X	-	-
13	Ftalato de dietilo	19.077	O O O O	$C_{12}H_{14}O_4$	222	298 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X

14	Butildecanoato	19.963		$C_{20}H_{40}O_2$	228	274 ºC	-	-	X	X	X	X	X	X
15	3-(2-pentenil)-4-metil-2-tetrahidrofuranona	20.102		$C_{10}H_{16}O_2$	168	270 ºC	-	-	X	X	X	X	X	X
16	Salsolina	20.189		$C_{11}H_{15}NO_2$	193	295 ºC	-	-	X	X	X	X	X	X
17	2,5-diterbutil-1,4-difenol	20.454		$C_{14}H_{22}O_2$	222	120 ºC	-	-	X	X	X	X	X	X
18	Ácido 2-pentadecilester-2-tiofencarboxílico	20.549		$C_{20}H_{34}O_2S$	338	293 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X
19	p-bencilfenol	21.308		$C_{13}H_{12}O$	184	198 ºC	-	-	X	X	X	X	X	X
20	3-(2-etilpiperidina)-1-propanol	22.360		$C_{11}H_{23}NO$	185	276 ºC	-	X	X	X	X	X	X	X

21	Acetiletiltetrametiltetralina	23.040		$C_{18}H_{26}O$	258	262 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X
22	Butiloctilftalato	23.29		$C_{20}H_{30}O_4$	334	250 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X
23	1-tridecanol	23.575		$C_{13}H_{28}O$	200	156 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X
24	Ftalato de dibutilo	24.660		$C_{16}H_{22}O_4$	278	280 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X
25	Ácido hexadecanóico	25.51		$C_{16}H_{32}O_2$	256	271 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X
26	9-metoxi-2,3,5,7-tetrametil-pirrol-3,2-quinolina	26.167		$C_{16}H_{18}N_2O$	254	275 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X
27	Ciclooctasulfuro	26.371		S_8	256	No se encontró	-	-	-	-	-	-	X	X

28	3-4-dimetil-6-(2,4-dimetilfeniltiobencen amina)	27.597		$C_{16}H_{19}NS$	257	273 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X
29	Ácido 2-etilhexilester-3-(4-metoxifenil)-2-propanóico	29.39		$C_{18}H_{26}O_3$	290	270 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X
30	Ftalato de Bencilbutilo	29.717		$C_{19}H_{20}O_4$	312	175 ºC	-	-	X	X	-	X	X	X
31	Ftalato de butilneopentilo	31.748		$C_{17}H_{24}O_4$	292	265 ºC	X	X	X	X	X	X	X	X
32	Ácido metilester-7-oxodehidroabiético	32.362		$C_{21}H_{28}O_3$	328	No se encontró	-	-	X	X	-	-	X	X

A partir de los cromatogramas y la tabla 4.2., fue posible realizar un análisis de la cantidad de moléculas obtenidas y el tipo de compuestos generados en cada reacción

4.2.1. Cantidad de compuestos generados por reacción

Si observamos los cromatogramas de las 8 reacciones correspondientes al estudio térmico, es posible percibir casi a simple vista que de las 32 moléculas identificadas solo hay algunas que están presentes en todas las reacciones.

Con ayuda de la tabla 4.2, se contabilizó la cantidad de compuestos generados en cada una de las reacciones y se construyó la tabla 4.3 para condensar la información.

Tabla 4.3. *Cantidad de compuestos identificados por reacción.*

Reacción	**Temperatura (ºC)**	**Número de compuestos generados**
1	100	13
2	140	14
3	200	24
4	230	25
5	260	26
6	290	30
7	320	27
8	350	26

A partir de la tabla 4.3. se realizó la siguiente gráfica:

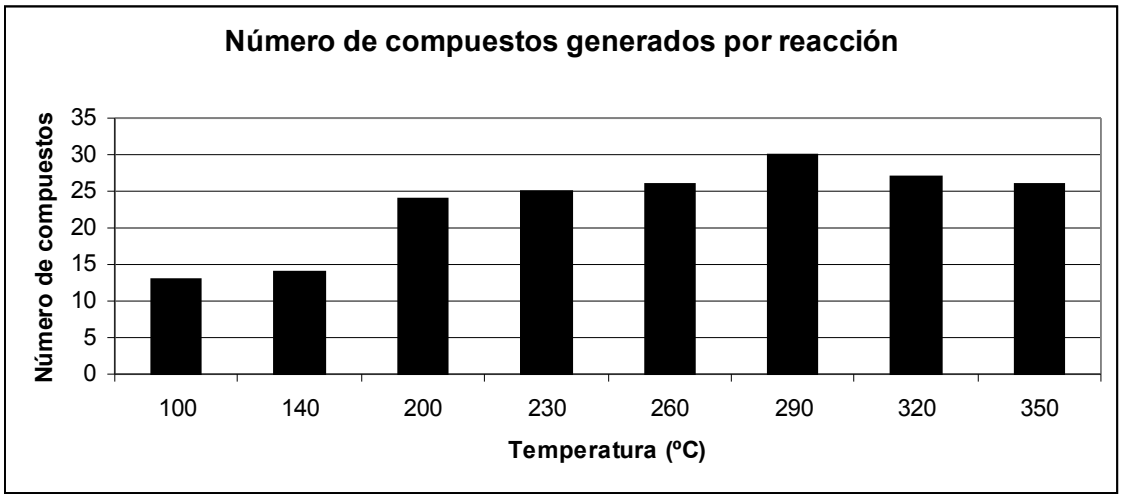


Figura 4.11. Gráfica del número de compuestos generados por reacción.

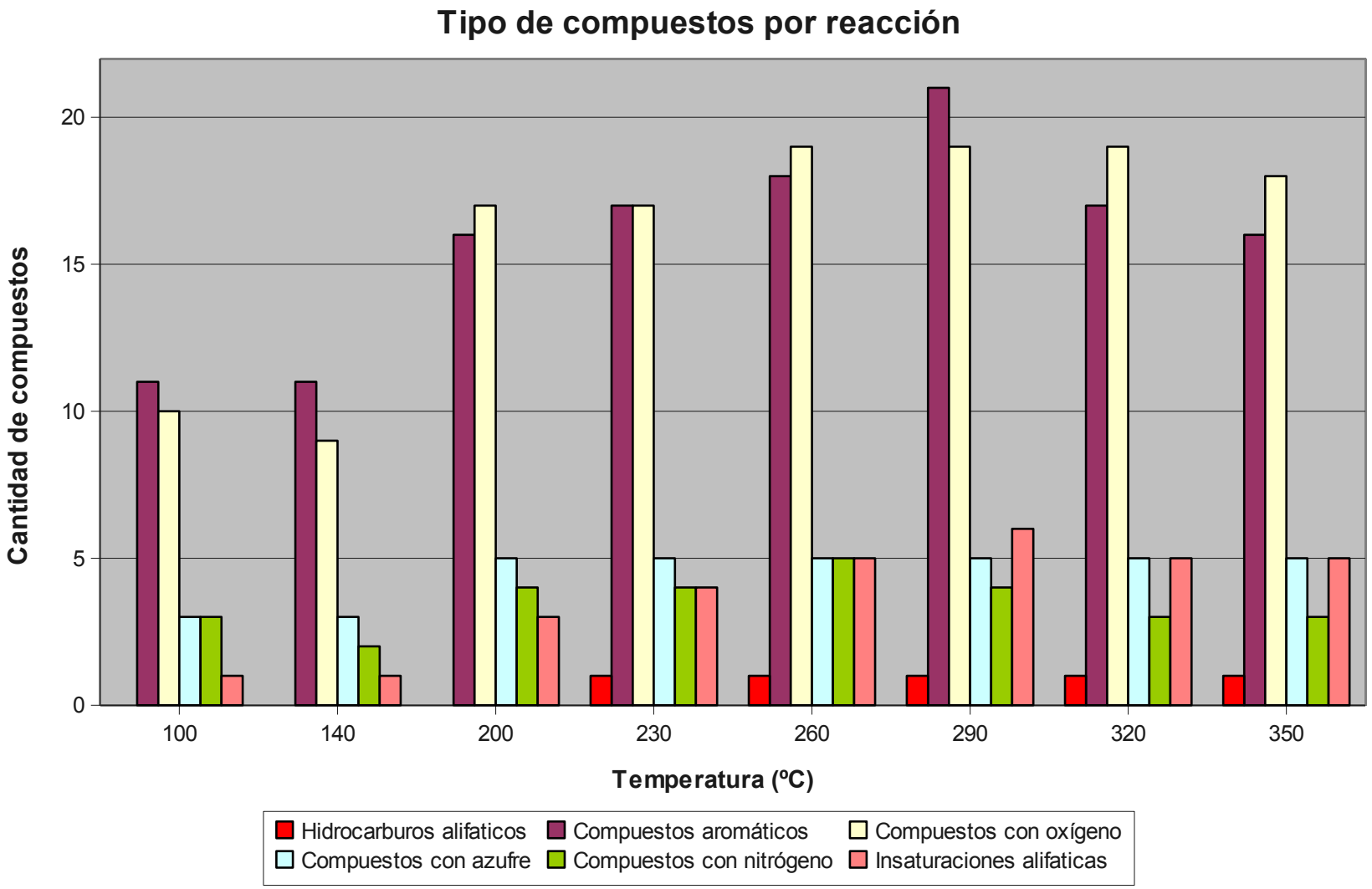
Es posible observar una tendencia gaussiana en la gráfica 4.11, donde la máxima producción de compuestos se ubica a 290 ºC.

Dicha tendencia es razonable, pues a bajas temperaturas hay menos energía disponible para la ruptura y formación de enlaces y por lo tanto la generación de nuevas moléculas se ve limitada. Por otro lado, a altas temperaturas las moléculas termosensibles formadas no son capaces de resistir el calentamiento, escindiéndose o transformándose en otro tipo de moléculas más estables.

4.2.2. Tipo de compuestos generados por reacción.

Un aspecto interesante que la figura 4.11 no alcanza a mostrar, son los diferentes tipos de moléculas que se generaron en cada experimento, ya que únicamente refiere al número de compuestos formados.

Por tal motivo, a partir de la información que se presenta en la tabla 4.3 se construyó la gráfica 4.12, en la que se clasifican las moléculas de las reacciones en conjuntos que agrupan características funcionales semejantes, tales como: compuestos aromáticos, compuestos con azufre, compuestos con oxígeno, compuestos con nitrógeno, hidrocarburos alifáticos e instauraciones alifáticas.


Tipo de compuestos por reacción
Cantidad de compuestos
0
5
10
15
20
100
140
200
230
260
290
320
350
Temperatura (ºC)
Hidrocarburos alifaticos
Compuestos aromáticos
Compuestos con oxígeno
Compuestos con azufre
Compuestos con nitrógeno
Insaturaciones alifaticas

Con la información condensada en la gráfica 4.12 es posible discutir a grandes rasgos el comportamiento químico de las reacciones en función de la temperatura.

4.2.2.1. Compuestos que contienen oxígeno.

Una de las primeras cosas que salta a la vista al observar la gráfica 4.12 es la gran cantidad de moléculas que contienen oxígeno en su estructura.

La manera de explicar esta tendencia es tomar en cuenta el medio de reacción en el que se realizaron los experimentos, es decir, es sabido que se generan condiciones reductoras durante las interacciones agua–pirita debido a la reacción que se efectúa entre el agua y el Fe (II) del mineral. El Fe(II) se oxida a Fe(III) y el hidrógeno del agua se reduce a H_2 (Holm y Andersson, 1996; Shock y Schulte, 1998).

En condiciones reductoras, se ha reportado en la literatura que la reducción de CO_2 a formato ($HCOO^-$) procede rápidamente (McCollom y Seewald, 2001).

A partir del ión formiato, es posible crear una gran cantidad de moléculas carboniladas tales como cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, ftalatos, etc. De hecho, de las 21 moléculas oxigenadas que se lograron identificar 12 de ellas contienen al menos un grupo carbonilo en su estructura.

Es posible explicar la formación de los demás grupos funcionales con oxígeno, así como el crecimiento de cadenas e incorporación de otros grupos funcionales a partir de las reacciones propias del grupo carbonilo, tales como: la adición nucleofílica, la adición nucleofílica de amoniaco y aminas sustituidas, la esterificación, la reducción del grupo

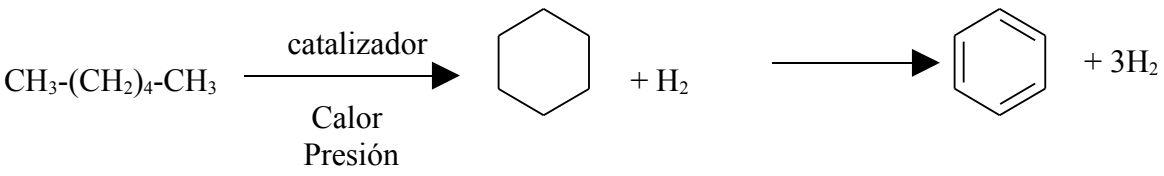
carbonilo, la acidez de los hidrógenos α, y el efecto *meta*-director en la sustitución electrofílica aromática (Wingrove y Caret 1999)

4.2.2.2. Compuestos aromáticos e insaturaciones alifáticas.

De la misma manera en que los compuestos con oxígeno se perciben de inmediato con solo hacer una rápida inspección a la gráfica 4.12, se observa que la mayoría de las moléculas identificadas en las reacciones contienen al menos un anillo aromático en su estructura.

Esta tendencia puede explicarse debido a que un enlace aromático es energéticamente más favorable (146 kcal/mol) que un enlace alifático (83 kcal/mol) y aunque la formación de anillos aromáticos requiere de una mayor energía de activación, la recompensa en cuanto a estabilidad dirige a las moléculas a ciclarse y posteriormente a aromatizarse (Wingrove y Caret, 1999)

Las reacciones que, según la literatura, suceden en ambientes hidrotermales para la formación de compuestos aromáticos comienzan con la formación de cadenas alifáticas vía el mecanismo tipo Fischer–Tropsch, el cuál se refiere a la reducción de carbonos oxidados, como el CO_2, catalizada por una superficie que permita el intercambio de electrones (pirita en este estudio) y su posterior polimeración para formar compuestos orgánicos dependiendo del grupo terminal con el que culmine el crecimiento de la cadena alquílica (Anderson, 1984; Dry, 1981). Por ejemplo, una cadena alquílica puede deshidrogenarse y formar dobles ligaduras y/o ciclos, mismos que posteriormente se aromatizarían y además liberarían más H_2 conforme a la siguiente reacción:



La liberación de hidrógeno molecular promueve un ciclo catalítico, pues las condiciones reductoras se mantienen.

Otro mecanismo que podría explicar la ciclización es la deshidratación de alcoholes, la cuál genera alquenos que posteriormente reaccionan vía un mecanismo tipo Diels-Alder para formar ciclos que culminan en anillos aromáticos.

Por otro lado, la tendencia a formar anillos proporciona una explicación de lo que se observa en la figura 4.12 con respecto a las insaturaciones alifáticas; ya que solo fue posible identificar una molécula alifática insaturada y se observaron muy pocos compuestos con dobles ligaduras. Esto no quiere decir que dicho tipo de enlace no se forme dentro del ceno de la reacción, más bien son enlaces que tienen un gran potencial sintético, es decir son muy reactivos y pueden ser precursores de una gran cantidad de moléculas más estables y por lo tanto más fácilmente aislables.

Algunas de las reacciones que muy posiblemente tengan lugar en los experimentos efectuados son: las reacciones de adición para formar alcoholes, ciclos y crecimientos de cadena, reacciones de sustitución, oxidación y ruptura (Wingrove y Caret, 1999)

4.2.2.3. Compuestos que contienen azufre

Otro grupo que aparece en la gráfica de la figura 4.12 son los compuestos que contienen al menos un átomo de azufre. La tendencia que se observa es que a bajas temperaturas hay menor cantidad de moléculas que contienen a dicho elemento, sin embargo el incremento llega a un máximo aproximadamente a 230 ºC y se mantiene de esa manera en todos los demás experimentos.

La poca abundancia de compuestos que contienen azufre puede explicarse de varias maneras, el H_2S que se produce a partir de la pirita puede propiciar la formación de tioles, sin embargo el azufre también sirve como catalizador en algunas reacciones como la deshidrogenación de cadenas alifáticas y la propia reducción de CO_2 (Bockris y Khan, 1993) confiriendo un doble papel para éste elemento.

Por otro lado, los enlaces que logra formar el azufre son poco estables y es necesaria una mayor cantidad de energía para generarlos, de tal manera que si se comparan las energías de enlace de O-H (111 kcal/mol) contra S-H (81 kcal/mol) o S-S (54 kcla/mol) contra C-C (83 kcal/mol), es evidente que conservar dichos enlaces será más difícil pues son fácilmente escindibles y por lo tanto no es sorprendente encontrar pocos compuestos con azufre.

Otro aspecto interesante acerca de las moléculas que contienen azufre, es el tipo de enlace que se genera dependiendo de la temperatura de reacción, los enlaces C-S están favorecidos a bajas temperaturas, los enlaces S-H aparecieron de temperaturas medias a altas y los enlaces S-S solo se formaron a altas temperaturas. Sin embargo las moléculas en donde el azufre está dentro de un sistema aromático se observaron en todas las reacciones realizadas,

esto demuestra de nuevo que los sistemas aromáticos son más estables que los alifáticos, aún en los heteroátomos.

4.2.2.4. Compuestos que contienen nitrógeno.

También se lograron observar moléculas que contienen al menos un átomo de nitrógeno en su estructura (Figura 4.12).

Es posible observar una cierta tendencia gaussiana con un máximo en la reacción 5 (260 ºC). Lo anterior indicaría que la química del nitrógeno es mas delicada que la del carbono, oxígeno e incluso que la del azufre; pues hay una temperatura óptima para la generación de compuestos que lleven en su estructura átomos de dicho elemento.

A temperaturas bajas y medias, se encontró favorecida la producción de moléculas en las que el nitrógeno está como amina secundaria. Según la reacción de sustitución nucleofílica en el amoniaco, al aumentar la temperatura aumenta la sustitución; debido a esto, no se encuentran aminas secundarias a altas temperaturas, sin embargo vemos una predominancia de aminas cíclicas a altas temperaturas.

La formación de dobles enlaces carbono–nitrógeno es otra cosa que se favorece a temperaturas bajas y medias, debido a que la adición de amoniaco a los compuestos carbonílicos se lleva a cabo bajo las condiciones de reacción de los experimentos realizados entre 230 ºC y 290 ºC (Wingrove y Caret, 1999).

Por otro lado, los compuestos aromáticos con nitrógeno se pudieron identificar en todas las reacciones realizadas. Las piridinas son fácilmente sintetizables a partir de acetaldehído y amoniaco; aunque no se detectó ningún aldehído, su formación dentro del seno de la

reacción es muy probable, por lo que existen condiciones favorables para la formación de moléculas aromáticas y sus derivados.

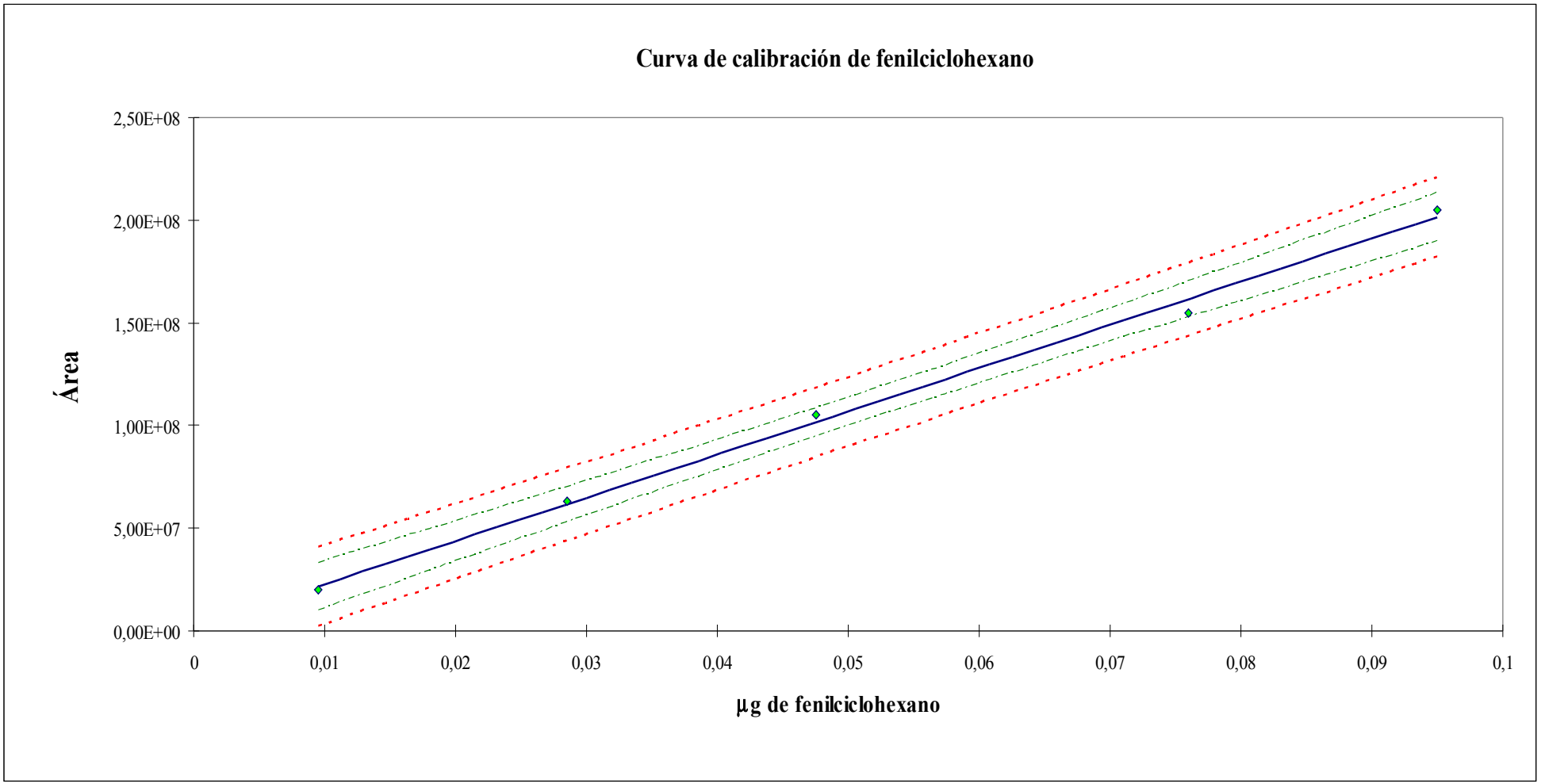
4.2.3. Rendimiento de compuestos por reacción.

Después de hacer la identificación y el análisis del tipo de compuestos generados en cada reacción, el paso siguiente fue comparar la abundancia de cada molécula entre reacciones, para ello se utilizó un estándar interno, fenilciclohexano, el cuál fue elegido debido a que es un hidrocarburo que no se encuentra en la mezcla de reacción, con una estructura y peso molecular similar al de algunos de los compuestos obtenidos, además de que su tiempo de retención es menor al de la mayoría de las moléculas, por lo que su señal no interfiere con la señal correspondiente a los analitos identificados.

4.2.3.1. Curva de calibración de fenilciclohexano

Se generó una curva de calibración para el fenilciclohexano con la metodología descrita en el anexo B.

La curva consta de 5 puntos, cuyas concentraciones fueron elegidas partiendo de la concentración que se agregó a cada una de las muestras a analizar.


Curva de calibración de fenilciclohexano
Área
2,50E+08
2,00E+08
1,50E+08
1,00E+08
5,00E+07
0,00E+00
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
0,1
µg de fenilciclohexano

Los cálculos de los datos estadísticos para la curva de calibración se realizaron mediante los métodos de calibración para regresión y correlación en análisis instrumentales considerando 3 grados de libertad en una t de dos colas (Tabla 4.4) (Miller y Miller, 2002)

***Tabla 4.4**. Datos estadísticos para la gráfica de calibración de fenilciclohexano*

Parámetro	Valor
Pendiente	21.1×10^{8}
Ordenada al origen	2.0×10^{6}
Coeficiente de correlación	0.99834522
Nivel de confianza	95%
Grados de libertad	3
Límite de confianza para la pendiente	21.1×10^{8} +/- 2.2×10^{8}
Límite de confianza para la ordenada	2.0×10^{6} +/- 1.3×10^{5}
Límite de detección	9.1×10^{-3} µg de fenilciclohexano

4.2.3.2. Comparación de rendimientos de un mismo compuesto e interpretación.

Después de obtener la curva de calibración del estándar interno, se correlacionó el área del fenilciclohexano en cada uno de los cromatogramas de las reacciones realizadas con el área de los compuestos identificados para obtener los $\frac{\mu g\ compuesto}{\mu g\ de\ muestra}$.

El procedimiento aritmético se explica en el anexo C.

Los rendimientos obtenidos se encuentran condensados en la siguiente tabla:

***Tabla 4.5**. Rendimiento de cada compuesto normalizado en función del estándar interno.*

Compuesto	Nombre	Rendimiento $\frac{\mu g\ compuesto}{\mu g\ de\ muestra}$							
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
1	2,3-dimetil-2,4-hexadieno	0	0	0	0.00223 $\pm=1.5x10^{-4}$	0.00065 $\pm=1.1x10^{-4}$	0.00032 $\pm=6.4x10^{-5}$	0.00036 $\pm=5.5x10^{-5}$	0.00052 $\pm=6.4x10^{-6}$
2	1-fenilhexano	0	0	0	0	0	0.00059 $\pm=2.6x10^{-5}$	0	0
3	Acetato de hexenilo	0	0	0	0	0.00015 $\pm=5x10^{-5}$	3.6E-5 $\pm=5.5x10^{-7}$	7.7E-5 $\pm=1.3x10^{-6}$	2.1E-5 $\pm=5.7x10^{-7}$
4	2-terbutil-4-metilfenol	0	0	0	0	0.00324 $\pm=4.2x10^{-4}$	0.00118 $\pm=1.1x10^{-4}$	0.00032 $\pm=1.8x10^{-5}$	0.00016 $\pm=4.9x10^{-5}$
5	1-fenilheptano	0	0	0	0	0	0.0006 $\pm=1.2x10^{-5}$	0	0
6	Bifenilo	0	0	0	0	8.1E-5 $\pm = 9x10^{-7}$	0.00016 $\pm=7.6x10^{-6}$	0	0
7	3,5,9-trimetil-2,4,8-decatrien-dol	0	0	0.00463 $\pm=4.5x10^{-5}$	0.00329 $\pm=2.3x10^{-5}$	0.00222 $\pm =1x10^{-4}$	0.00033 $\pm=1.2x10^{-5}$	0.00075 $\pm=1.5x10^{-5}$	0.00059 $\pm=1.3x10^{-5}$
8	4-terbutil-2-metiltiofenol	0	0	0.00862 $\pm=1.5x10^{-4}$	0.00654 $\pm = 1x10^{-4}$	0.00036 $\pm=1.5x10^{-5}$	0.00254 $\pm = 1x10^{-4}$	0.00068 $\pm=1.3x10^{-5}$	0.00201 $\pm=6.6x10^{-5}$
9	1-feniloctano	0.00212 $\pm=6.4x10^{-5}$	0.00034 $\pm=7.5x10^{-6}$	0.00366 $\pm=5.2x10^{-5}$	0.00204 $\pm = 7x10^{-5}$	0.00181 $\pm=5.3x10^{-5}$	0.00059 $\pm=1.4x10^{-5}$	0.00013 $\pm=2.1x10^{-5}$	0.0001 $\pm=3.2x10^{-5}$
10	2-metil-2-undecanotiol	0	0	0.0023 $\pm = 9x10^{-5}$	0.00123 $\pm=1.6x10^{-5}$	0.00595 $\pm=5.5x10^{-5}$	0.00124 $\pm=2.4x10^{-5}$	0.00228 $\pm=1.8x10^{-5}$	0.00027 $\pm=4.7x10^{-6}$
11	Xylazina	0.00252 $\pm=3.6x10^{-5}$	0.02241 $\pm=2.4x10^{-4}$	0.01821 $\pm=3.6x10^{-4}$	0.01546 $\pm=2.6x10^{-4}$	0.007761 $\pm=1.1x10^{-4}$	0.0001 $\pm=6.1x10^{-6}$	0	0
12	1-nonenilbenceno	0	0	0	0	0	0.00012 $\pm=2.9x10^{-5}$	0	0
13	Ftalato de dietilo	0.00012 $\pm=1.2x10^{-5}$	0.00195 $\pm=5.5x10^{-5}$	0.05768 $\pm = 1x10^{-3}$	0.04014 $\pm = 7x10^{-4}$	0.07112 $\pm=5.6x10^{-4}$	0.08701 $\pm=1.4x10^{-3}$	0.07593 $\pm=1.5x10^{-3}$	0.17685 $\pm=4.3x10^{-2}$
14	Butildecanoato	0	0	0.00051 $\pm = 7x10^{-5}$	0.00122 $\pm=8.3x10^{-5}$	0.01396 $\pm=1.1x10^{-3}$	0.03023 $\pm=1.1x10^{-3}$	0.04219 $\pm=6.5x10^{-4}$	0.06415 $\pm=1.5x10^{-3}$
15	3-(2-pentenil)-4-metil-2-tetrahidrofuranona	0	0	0.00884 $\pm=3.2x10^{-4}$	0.00760 $\pm=8.2x10^{-5}$	0.00412 $\pm=6.2x10^{-5}$	0.00215 $\pm=8.6x10^{-5}$	0.00263 $\pm=7.4x10^{-5}$	0.00067 $\pm=5.2x10^{-5}$

16	Salsolina	0	0	0.00587 $\pm=9.5x10^{-5}$	0.00756 $\pm=1.5x10^{-5}$	0.00383 $\pm=7.5x10^{-5}$	0.00184 $\pm=4.7x10^{-5}$	0.00090 $\pm=1.9x10^{-5}$	0.00481 $\pm=1.3x10^{-4}$
17	2,5-diterbutil-1,4-difenol	0	0	0.00211 $\pm=4.8x10^{-5}$	0.00051 $\pm=8.5x10^{-6}$	0.00032 $\pm=1.4x10^{-5}$	0.00331 $\pm=3.9x10^{-5}$	0.00039 $\pm = 1x10^{-5}$	0.00013 $\pm=8.6x10^{-6}$
18	Ácido 2-pentadecilester-2-tiofencarboxílico	0.00052 $\pm = 9x10^{-6}$	0.00036 $\pm=7.1x10^{-6}$	0.00115 $\pm=1.8x10^{-5}$	0.00184 $\pm=6.2x10^{-5}$	0.00272 $\pm=3.7x10^{-5}$	0.00068 $\pm = 8x10^{-6}$	0.00052 $\pm=1.4x10^{-5}$	0.0003 $\pm=8.3x10^{-6}$
19	p-bencilfenol	0	0	0.0071 $\pm=9.5x10^{-5}$	0.00363 $\pm=3.9x10^{-5}$	0.00184 $\pm=4.1x10^{-5}$	0.00092 $\pm = 2x10^{-5}$	0.00021 $\pm=6.4x10^{-6}$	0
20	3-(2-etilpiperidina)-1-propanol	0	0.00312 $\pm=3.5x10^{-5}$	0.00022 $\pm=7.5x10^{-6}$	0.00023 $\pm=8.1x10^{-6}$	0.00352 $\pm=4.2x10^{-5}$	0.01476 $\pm=1.9x10^{-4}$	0.00984 $\pm=9.9x10^{-5}$	0.0007 $\pm = 7x10^{-5}$
21	Acetiletiltetrametiltetralina	0.00043 $\pm = 8x10^{-6}$	0.00053 $\pm=2.8x10^{-5}$	0.00575 $\pm=7.4x10^{-5}$	0.00038 $\pm=1.3x10^{-5}$	0.00487 $\pm=7.6x10^{-5}$	0.00437 $\pm=7.4x10^{-5}$	0.00099 $\pm=1.5x10^{-5}$	0.00505 $\pm=1.3x10^{-4}$
22	Butiloctilftalato	0.03091 $\pm=9.4x10^{-4}$	0.00547 $\pm=5.3x10^{-5}$	0.03274 $\pm=4.4x10^{-4}$	0.00873 $\pm=9.5x10^{-5}$	0.05928 $\pm=9.7x10^{-4}$	0.01976 $\pm = 2x10^{-4}$	0.01286 $\pm=1.6x10^{-4}$	0.05333 $\pm = 8x10^{-4}$
23	1-tridecanol	0.00103 $\pm=6.5x10^{-5}$	0.00081 $\pm=1.2x10^{-5}$	0.00911 $\pm=9.5x10^{-5}$	0.01343 $\pm=1.2x10^{-4}$	0.00796 $\pm=9.7x10^{-5}$	0.00028 $\pm=6.4x10^{-6}$	0.00037 $\pm=1.3x10^{-5}$	0.00428 $\pm=5.7x10^{-5}$
24	Ftalato de dibutilo	0.00922 $\pm=7.6x10^{-5}$	0.01954 $\pm=2.4x10^{-4}$	0.08617 $\pm=8.1x10^{-4}$	0.07543 $\pm=8.6x10^{-4}$	0.19017 $\pm = 2x10^{-3}$	0.23221 $\pm=2.7x10^{-3}$	0.26066 $\pm=2.8x10^{3}$	0.26175 $\pm=2.6x10^{-3}$
25	Ácido hexadecanóico	0.00227 $\pm=3.4x10^{-5}$	0.00263 $\pm = 6x10^{-5}$	0.00698 $\pm=9.1x10^{-5}$	0.00233 $\pm = 7x10^{-5}$	0.00867 $\pm = 9x10^{-5}$	0.00205 $\pm=5.3x10^{-5}$	0.01043 $\pm=3.2x10^{-4}$	0.04407 $\pm=9.8x10^{-5}$
26	9-metoxi-2,3,5,7-tetrametil-pirrol-3,2-quinolina	0.00313 $\pm=2.2x10^{-4}$	0.0026 $\pm = 5x10^{-5}$	0.00460 $\pm=5.9x10^{-5}$	0.00214 $\pm=6.8x10^{-5}$	0.00686 $\pm=9.3x10^{-5}$	0.01353 $\pm=1.5x10^{-4}$	0.01702 $\pm=5.5x10^{-4}$	0.04067 $\pm = 5x10^{-4}$
27	Ciclooctasulfuro	0	0	0	0	0	0	0.00197 $\pm=7.6x10^{-5}$	0.00554 $\pm = 9x10^{-5}$
28	3-4-dimetil-6-(2,4-dimetilfeniltiobencenamina)	0.00078 $\pm = 1x10^{-5}$	0.00159 $\pm=2.8x10^{-5}$	0.00113 $\pm=1.2x10^{-5}$	0.00173 $\pm=5.6x10^{-5}$	0.00745 $\pm=9.4x10^{-5}$	0.00814 $\pm = 9x10^{-5}$	0.00758 $\pm=9.2x10^{-5}$	0.00185 $\pm = 6x10^{-5}$
29	Ácido 2-etilhexilester-3-(4-metoxifenil)-2-propanóico	0.00864 $\pm=9.6x10^{-5}$	0.01414 $\pm=2.6x10^{-4}$	0.03344 $\pm=4.1x10^{-4}$	0.01935 $\pm=2.5x10^{-4}$	0.02141 $\pm=3.4x10^{-4}$	0.00402 $\pm=1.4x10^{-4}$	0.00304 $\pm=9.6x10^{-5}$	0.0073 $\pm = 1x10^{-4}$
30	Ftalato de bencilbutilo	0	0	0.0084 $\pm=9.6x10^{-5}$	0.15053 $\pm=4.4x10^{-3}$	0	0.00062 $\pm=1.4x10^{-5}$	0.09941 $\pm = 1x10^{-3}$	0.1825 $\pm=2.1x10^{-3}$
31	Ftalato de butilneopentilo	0.01503 $\pm=2.2x10^{-4}$	0.00968 $\pm=4.9x10^{-5}$	0.02272 $\pm=2.6x10^{-4}$	0.01637 $\pm=1.9x10^{-4}$	0.01320 $\pm=1.5x10^{-4}$	0.02233 $\pm = 3x10^{-4}$	0.02046 $\pm = 3x10^{-4}$	0.05211 $\pm=8.2x10^{-4}$
32	Ácido metilester-7-oxodehidroabiético	0	0	0.00201 $\pm = 1x10^{-4}$	0.00623 $\pm=8.2x10^{-5}$	0	0	0.01178 $\pm = 2x10^{-4}$	0.00715 $\pm=1.1x10^{-4}$

A partir de la tabla 4.5 en dónde se muestra el rendimiento obtenido de cada compuesto, fue posible generar 5 gráficas agrupando características funcionales semejantes.

4.2.3.2.1. Rendimiento de compuestos con oxígeno

Se generaron dos gráficas que corresponden a compuestos con oxígeno únicamente por que las escalas no son compatibles. En la primera se observa bien la tendencia que siguen los compuestos carbonílicos y en la segunda se observa la tendencia de los demás grupos funcionales con oxígeno estudiados.

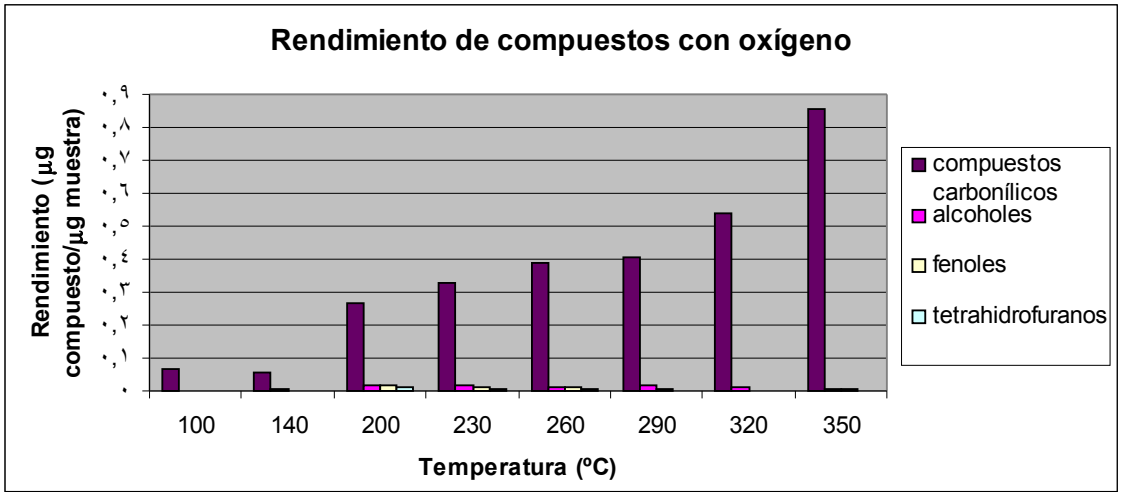


Figura 4.13. Gráfica de rendimiento de compuestos con oxígeno.

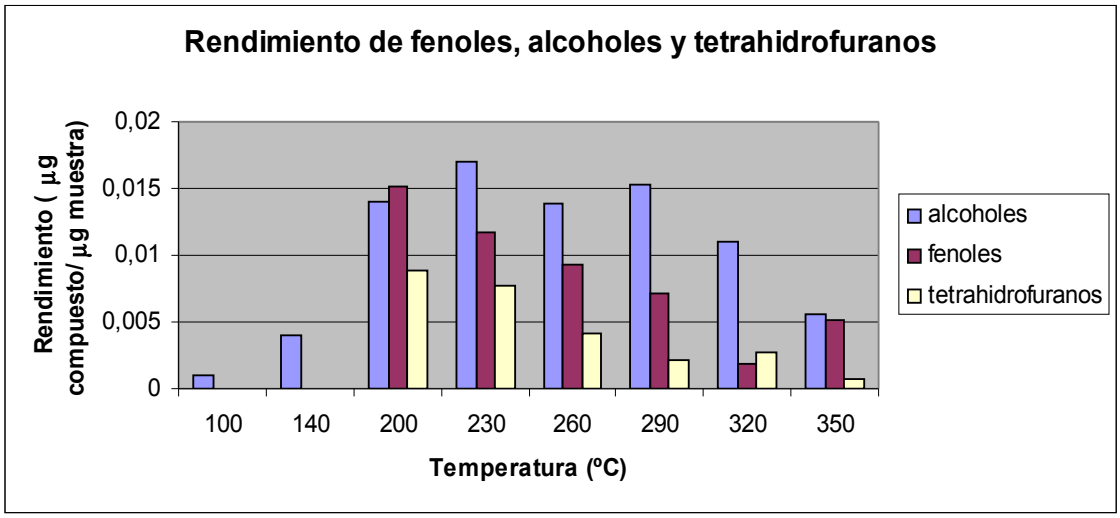


Figura 4.14. Gráfica de rendimiento de fenoles, alcoholes y tetrahidrofuranos.

En la gráfica 4.13 es posible observar una tendencia tipo exponencial para el grupo carbonilo. Esto indica que se favorece la acumulación de moléculas que contienen a dicho grupo conforme aumenta la temperatura. En contraste, al observar la gráfica 4.14 observamos que para los fenoles la tendencia es inversa, también se observa una disminución en la concentración de los alcoholes y los tetrahidrofuranos conforme aumenta la temperatura.

Toda la información anterior conduce a una sola conclusión, la mayoría de los compuestos que llegan a formarse con al menos un átomo de oxígeno en su estructura, reaccionan conforme aumenta la temperatura y se convierten en moléculas carbonilicas, esta tendencia también explica lo encontrado en la gráfica 4.12, en dónde vemos que la mayor variedad de grupos funcionales con oxígeno se encuentra a temperaturas medias (entre 230ºC y 290º), sugiriendo un equilibrio entre las reacciones en las que los grupos carbonilo se transforman para dar origen a otro tipo de moléculas (e.g. adición nucleofílica, reducción del grupo carbonilo) y las reacciones que vuelven a transformar a dichos grupos en grupos carbonilo cuando se eleva la temperatura (e.g. ruptura del enlace oxígeno–hidrógeno en los alcoholes, formación de ésteres y ácidos carboxílicos)

4.2.3.2.2. Rendimiento de insaturaciones.

Se graficó el rendimiento de los compuestos aromáticos e insaturaciones alifáticas, obteniéndose la siguiente gráfica:

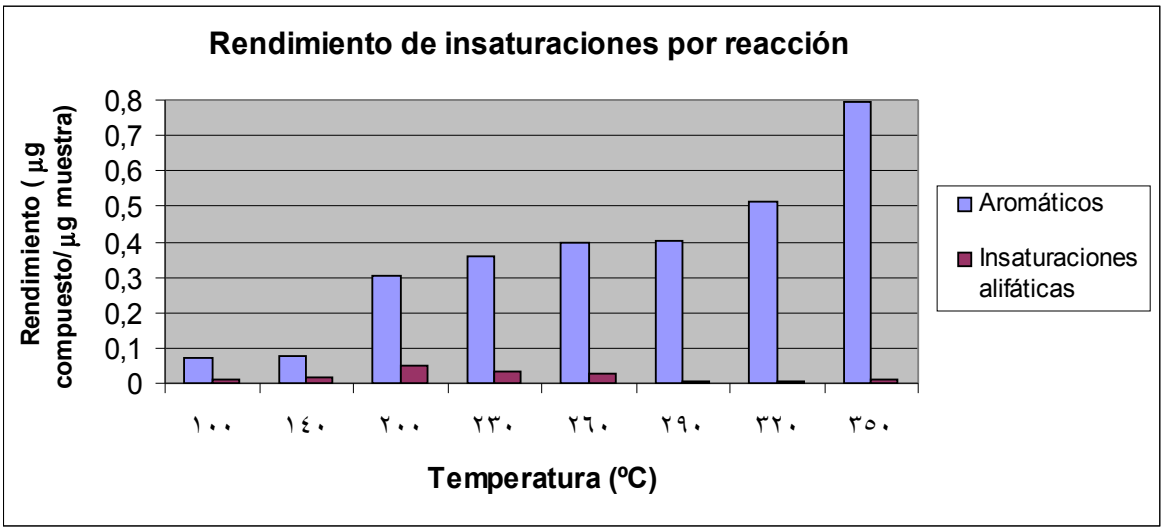


Figura 4.15. Gráfica de rendimiento de insaturaciones.

La concentración de compuestos aromáticos presenta una tendencia tipo exponencial, indicando que conforme aumenta la temperatura se favorece la acumulación de dichos compuestos. Este resultado no es sorprendente, pues como se discutió en la sección 4.2.2.1, los sistemas aromáticos son energéticamente más favorables que los alifáticos y aunque su síntesis requiere mayor energía, una vez que se forman ya no reaccionan para generar otro tipo de moléculas, lo que favorece su acumulación.

Por otro lado, para las moléculas con insaturaciones alifáticas, vemos una cierta tendencia gaussiana con un máximo en la reacción 3. Esto se explica debido a que las moléculas

alifáticas, al ser precursoras de otro tipo de compuestos, encuentran su máxima concentración a bajas temperaturas, pues existe la energía necesaria para formar dichos enlaces pero no la suficiente como para romperlos y comenzar a sintetizar otro tipo de moléculas; por lo tanto, al ir aumentando la temperatura vemos que el rendimiento encontrado para los compuestos con insaturaciones alifáticas disminuye notablemente.

4.2.3.2.3. Rendimiento de compuestos con azufre

Para el estudio de los compuestos con azufre, éstos fueron separados en tioles, tiofenos y enlaces C-S-C, obteniéndose la siguiente gráfica:

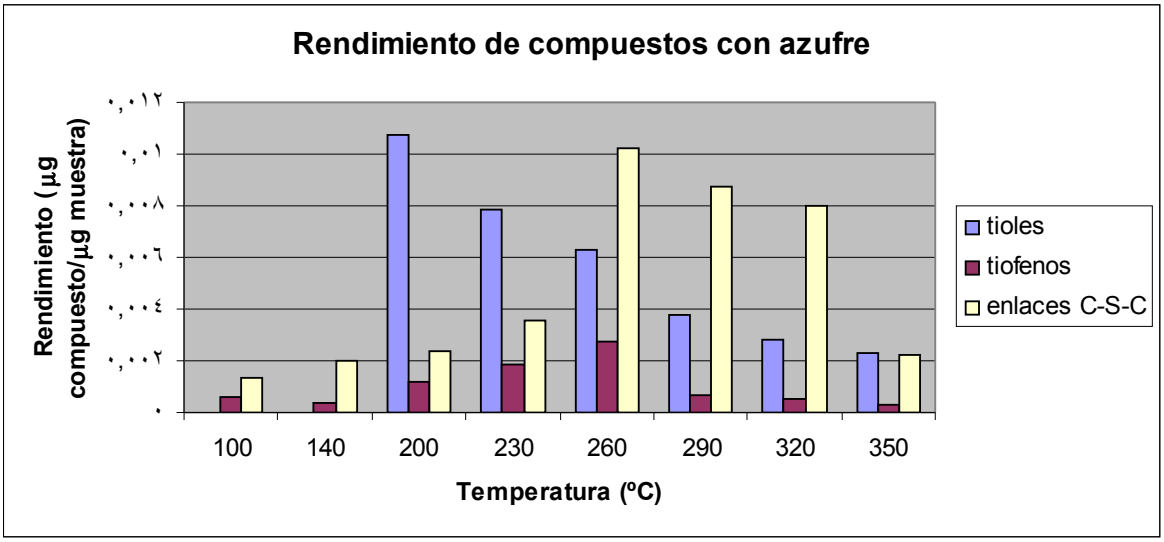


Figura 4.16. Gráfica de rendimiento de compuestos con azufre.

Se encontró que el rendimiento de los tiloes disminuye con respecto a la temperatura, esto es coherente con lo reportado en la literatura, en dónde se explica que la producción de

tioles tiene un máximo entre 200 y 250 ºC (Rushdi y Simoneit, 2001). En este mismo trabajo, se demuestra que a temperaturas mayores de 250 ºC los enlaces C-S simples tienden a convertirse en enlaces C-S-C, lo que explica la tendencia que se observa en la gráfica 4.16, donde a 260 ºC se detecta un máximo en la concentración de compuestos que contienen enlaces C-S-C dobles (tiofenos) y sencillos (moléculas cíclicas).

4.2.3.2.4. Rendimiento de compuestos con nitrógeno

Finalmente, se estudiaron 4 grupos funcionales con nitrógeno, lo que generó la siguiente gráfica:

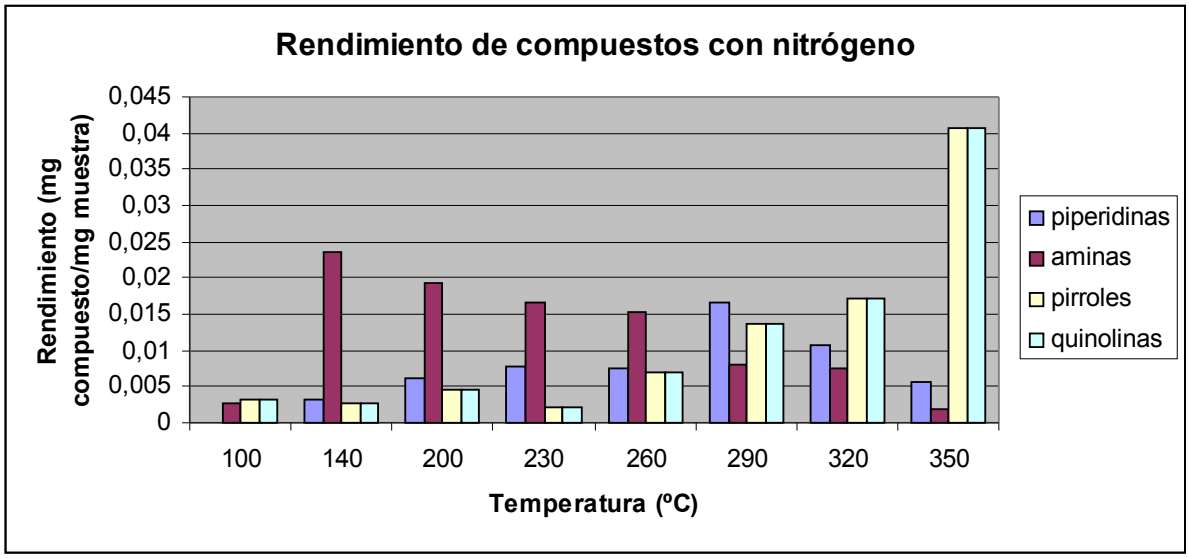


Figura 4. 17. Gráfica de rendimiento de compuestos con nitrógeno.

Al observar la figura 4.17, lo primero que salta a la vista es la tendencia que el rendimiento de moléculas aromáticas como pirroles y quinolinas presenta. Conforme aumenta la temperatura se observa un mayor rendimiento de dichas moléculas nitrogenadas; esto

indica una vez más que los sistemas aromáticos requieren de una mayor cantidad de energía para formarse (>250 ºC), sin embargo ya formadas son muy estables y por lo tanto no se transforman en otro tipo de molécula, lo que favorece su acumulación.

Por otro lado, se encontró que se favorece el rendimiento de aminas a bajas temperaturas (<140 ºC), esta tendencia no sorprende, puesto que las aminas usualmente reaccionan con los compuestos carbonilos para formar amidas, mismas que en condiciones ácidas y a altas temperaturas se hidrolizan hasta formar ácidos carboxílicos. Es debido a esta razón que la concentración de aminas se va haciendo cada vez menor conforme aumenta la temperatura.

Por último, la formación de piperidinas presentó un máximo en 290 ºC, esta tendencia a la acumulación de aminas cíclicas es coherente con la reacción de adición nucleofílica del amoniaco, en la cuál al aumentar la temperatura aumenta la sustitución y por lo tanto habrá una mayor cantidad de aminas cíclicas que de aminas primarias y secundarias; sin embargo, si se sigue aumentando la temperatura, se observa una disminución en la concentración de piperidinas, lo que indica la descomposición de dichas moléculas.

4.2.3. Comportamiento de las masas moleculares

La gráfica de la figura 4.18, se construyó correlacionando el peso molecular de cada uno de los compuestos generados con su respectiva área, el procedimiento aritmético se encuentra descrito en el anexo D.

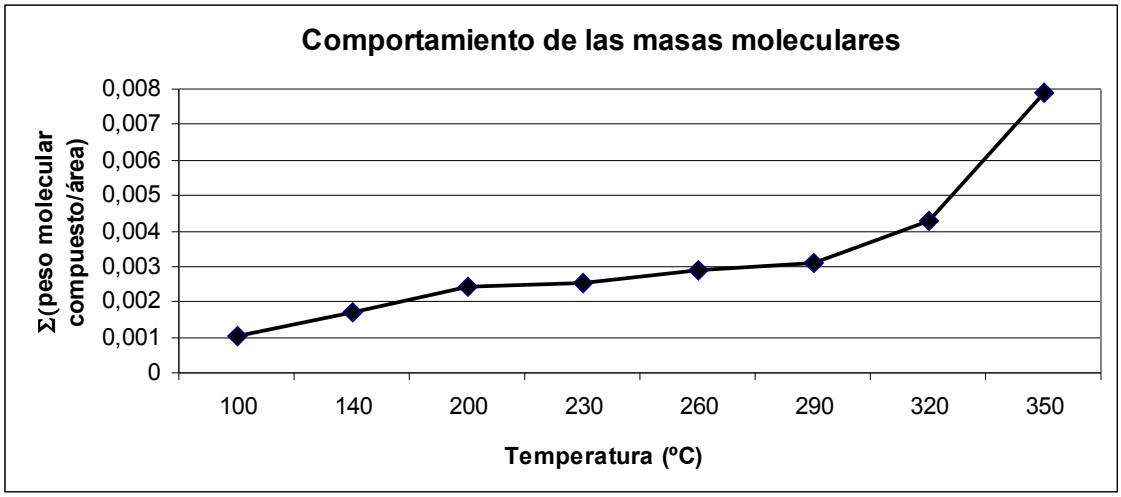


Figura 4.18. Comportamiento de las masas moleculares.

La tendencia que presenta la gráfica 4.18 es exponencial, observándose una importante acumulación de compuestos de alto peso molecular conforme aumenta la temperatura. Esta tendencia es lógica desde un punto de vista termodinámico, pues aumenta la entropía del sistema conforme sube la temperatura, dicho aumento ocasiona una mayor interacción entre las moléculas, produciendo compuestos cada vez más complejos, pesados y con entropías de formación cada vez más elevadas, lo que les confiere estabilidad y favorece su acumulación (Perrot, Pierre, 1998). Este resultado se correlaciona con la tendencia

encontrada en la gráfica 4.12, en donde se observa una disminución en la variedad de compuestos a temperaturas mayores de 290 ºC.

Por otro lado, el comportamiento de las masas moleculares también tiene una relación con las gráficas de rendimiento, pues se encontró que hay acumulación de ciertas moléculas orgánicas (e.g. moléculas que contienen grupos carbonilos y compuestos aromáticos) conforme aumenta la temperatura y que por el contrario hay ciertos compuestos cuya concentración disminuye, en general compuestos pequeños y poco estables (e.g. tioles, alcoholes, aminas e insaturaciones alifáticas).

Finalmente, es posible correlacionar la producción de compuestos orgánicos de alto peso molecular encontrada en los experimentos realizados a altas temperaturas con lo que sucede en una chimenea hidrotermal oscura, donde la temperatura del "medio de reacción" es aproximadamente 400 ºC. Según los resultados obtenidos, los compuestos más grandes y estables se ven favorecidos a altas temperaturas, lo que revela la importancia que tienen para la química prebiótica las ventilas hidrotermales oscuras como productoras de moléculas orgánicas complejas.

5. CONCLUSIONES

- Es posible la simulación de sistemas hidrotermales submarinos utilizando el mini reactor Parr®, debido a que reproduce las condiciones de presión y temperatura que se presentan en las ventilas hidrotermales submarinas de la Tierra actual.

- Fue posible separar e identificar por técnicas acopladas de análisis, como es la cromatografía de gases y la espectrometría de masas, los compuestos orgánicos producidos en el sistema hidrotermal simulado.

- Se demostró la síntesis de compuestos orgánicos bajo condiciones hidrotermales simuladas, así como la importancia de un catalizador mineral en la fijación abiótica de nitrógeno, carbono, oxígeno y azufre.

- No se encontró formación de compuestos orgánicos en el sistema hidrotermal simulado en ausencia de un catalizador reactivo como la pirita (FeS_2).

- Fue posible la síntesis de una gran cantidad de compuestos orgánicos partiendo de NH_4HCO_3, pirita y condiciones similares a las que se encuentran en los sistemas hidrotermales submarinos.

- La mayor variedad de compuestos orgánicos se encontró a 290 ºC, donde la mayoría de ellos son moléculas que contienen oxígeno y compuestos aromáticos.

- A bajas temperaturas, se favorece la acumulación de compuestos como alcoholes, tioles, aminas y tetrahidrofuranos, así como moléculas de bajo peso molecular.

  A temperaturas medias se favorece la acumulación de fenoles, insaturaciones alifáticas, tiofenos y piperidinas.

  Las altas temperaturas favorecen la acumulación de compuestos aromáticos, compuestos con grupos carbonílo y en general moléculas de alto peso molecular.

ANEXO A

Análisis de la pirita

1/1

VNIVERSIDAD NACIONAL AVTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA - UNAM
UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN
LAB. DE DIFRACCIÓN RAYOS "X"
POLVOS

U.S.A.I.

INFORME DE TRABAJO

OBJETIVO
Registro e interpretación por medio de difracción de rayos X de polvos de una muestra de tipo mineral, nombrada **Pir-1**.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA
Se recibió la muestra de color negro en una bolsa de polietileno, de la cual se tomó un poco, se molió, se montó en un portamuestras de vidrio utilizando el método: *montaje de polvo en una cavidad* y se analizó durante una hora en un difractómetro SIEMENS D5000, utilizando radiación Kα de Cu (λ= 1.5406 Å), en un intervalo de $2° < 2\theta > 95°$.

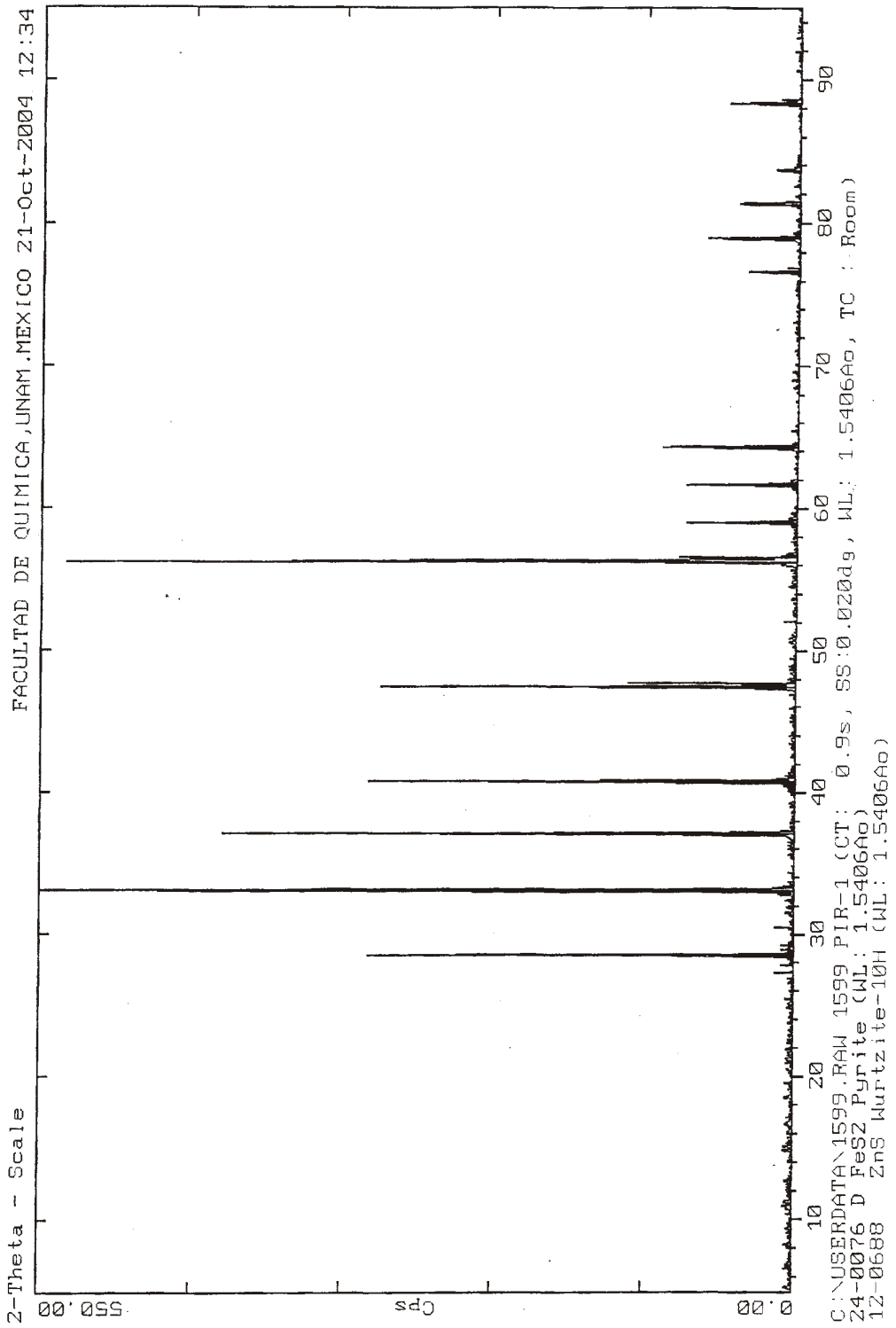
RESULTADOS
Se anexa el difractograma resultante con sus distancias interplanares, así como el resultado de la búsqueda realizada en el PDF1 (Powder Diffraction File) del International Centre for Diffraction Data, para encontrar las posibles fases presentes en dicha muestra.

ATENTAMENTE
"Por mi raza hablará el espíritu"
Cd. Universitaria, México, D. F., 20 de octubre de 2004

Q. I. MARIA CECILIA SALCEDO LUNA

Av. Universidad 3000, Cd. Universitaria, Circuito Escolar, Facultad de Química Edif. "B"
Tel.: Lab. 56.23.25.25, Oficina. 56.23.25.21 y Fax 56.23.25.22

74


FACULTAD DE QUIMICA,UNAM.MEXICO 21-Oct-2004 12:34
2-Theta - Scale
Cps
550.00
0.00
10
20
30
40
50
60
70
80
90
C:\USERDATA\1599.RAW 1599 PIR-1 (CT: 0.9s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
24-0076 D FeS2 Pyrite (WL: 1.5406Ao)
12-0688 ZnS Wurtzite-10H (WL: 1.5406Ao)

ANEXO B

Fenilciclohexano

El fenilciclohexano es un hidrocarburo de fórmula molecular $C_6H_5C_6H_{11}$ y 160 g/mol. Su punto de ebullición es 240 ºC y su densidad 0.95 g /ml.

El fenilciclohexano fue el estándar interno elegido para hacer la cuantificación de las moléculas orgánicas identificadas.

Metodología para la preparación del estándar de fenilciclohexano 100ppm

Se utilizaron 10 µL de una disolución de fenilciclohexano 100ppm para hacer la cuantificación de los compuestos identificados en cada una de las reacciones realizadas.

La disolución se preparó de la siguiente manera:

Se disolvió 1 µL de un estándar de fenilciclohexano al 98% grado GC marca Aldrich® en 10 mL de Metanol grado GC.

Metodología para la preparación de la curva de calibración.

Se preparó una disolución madre de fenilciclohexano 100ppm disolviendo 1 µl de un estándar de fenilciclohexano al 98% en 10 mL de Metanol grado GC.

Posteriormente se prepararon 4 disoluciones más partiendo de la disolución madre, 80ppm, 50ppm, 30ppm y 10ppm.

Se inyectó un microlitro de cada una de las disoluciones en el cromatógrafo de gases, utilizando los parámetros cromatográficos descritos en la sección 3.4.4.

Se graficó el área del pico generado por el fenilciclohexano contra los microgramos del hidrocarburo correspondientes a cada concentración.

Los microgramos correspondientes a cada concentración se obtuvieron correlacionando la densidad con los µL del fenilciclohexano presentes.

ANEXO C

Procedimiento aritmético para obtener la cantidad (en $\frac{\mu g\ compuesto}{\mu g\ de\ muestra}$) de cada uno de los compuestos identificados.

Debido a que se asumió que el factor de respuesta de todos los compuestos identificados era el mismo que el factor de respuesta del estándar interno, solamente es posible hablar de concentraciones relativas.

La cuantificación se hizo con el fin de comparar, entre reacciones, cada una de las moléculas identificadas.

El procedimiento para obtener la concentración relativa fue el siguiente:

1. Para todas las reacciones (y sus respectivas réplicas), se obtuvieron las áreas bajo la curva de cada uno de los picos identificados y del estándar interno.
2. Se promediaron las áreas bajo la curva obtenidas en el paso 1 con el fin de obtener un valor único por molécula por reacción.
3. Se obtuvieron los microgramos de muestra de cada uno de los picos identificados con ayuda de la curva de calibración del estándar interno.

4. Los microgramos correspondientes a cada uno de los picos se multiplicaron por el factor de dilución.

$$\mu g\ Totales = \frac{\mu g\ inyectados}{2\ \mu L}(30\ \mu L)$$

5. Finalmente, los microgramos totales de cada compuesto se dividieron entre los microgramos totales de muestra (el peso total del extracto seco), de tal manera que el dato obtenido tienen las unidades: $\frac{\mu g\ compuesto}{\mu g\ de\ muestra}$

ANEXO D

Se realizaron los siguientes pasos para la obtención de los valores que generaron la gráfica de la figura 4.18.

- Para las 8 reacciones del estudio térmico, se dividió el peso molecular de cada compuesto identificado entre su respectiva área.
- Posteriormente se sumaron los valores, de manera tal que se obtuvo un solo valor por reacción.
- Finalmente se dividió el valor obtenido en cada una de las reacciones por el número respectivo de compuestos identificados.
- Se graficó el valor obtenido del procedimiento anteriormente descrito contra la temperatura a la que se realizaron las reacciones.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Alargov, D. K., Deguchi, S., Tsujii, K., Horikoshi, K. Reaction behaviours of glycine under super- and subcritical water conditions. *Orig. Life Evol. Biosphere*, 32, 1, **2002**.
- Allen, D. E., Seyfried, W. E., Jr. *Geology,* 24, 351, **1996.**
- Amend, J. P.; Shock, E. L. *Science,* 281, 1659, **1998**.
- Anderson, E. and Holm, N. G. The stability of some selected amino acids under attempted redox constrained hydrothermal conditions. *Orig. Life Evol. Biosphere*, 30, 9, **2000**.
- Anderson, R. B. The Fischer-Tropsch Reaction, *Academic Press London*, **1984**.
- Bada, J. L., Miller, S. L. and Zhao, M. The stability of amino acids at submarine hydrothermal vent temperatures. *Orig. Life Evol. Biosphere,* 25, 111, **1995**.
- Baker**,** E. T., Massoth, F. J. and Feely, R. A., Cataclysmic venting on the Juan de Fuca Ridge. *Nature*, 329, 149, **1987**.
- Bernhardt, G., Lüdemann, H. D. and Jaenicke R. Biomolecules are unestable under "black smoker" conditions, *Naturwissenschaften*, 71, 583, **1984**.
- Bock, G. R. and Goode, J. A., Evolution of Hydrothermal Ecosystems on Earth (and Mars?), *John Wiley & Sons*, Chichester, **1996**.

- Bockris, J. O. M. and Khan, S. U. M., Surface Electrochemistry. *Plenum, New York,* 1014 pp, **1993**.
- Butterfield, D. A., Context of hydrothermal venting in the chemical balance of Earth, **2002**, http://oceanexplorer.noaa.gov/explorations/02fire/background/vent_chem/ventchem.html
- Cody, G. D., Boctor, N. Z., Brandes, J. A., Filley, T., Hazen, R. M. and Yoder, H. S. Sulfide catalyzed carbon insertion reactions under high pressure hydrothermal conditions. *EOS Spring Meeting AGU. Geochim. Cosmochim. Acta 66,* p.1714, **2002**.
- Cody, G. D., Boctor, N. Z., Brandes, J. A., Filley, T., Hazen, R. M. and Yoder, H. S. Jr. Assaying the catalytic potential of transition metal sulfides for abiotic carbon fixation. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 68, 2185, **2004**.
- Cody, G. D., Boctor, N. Z., Filley, T. R., Hazen, R. M., Scott, J. H., Sharma, A. and Yoder, H. S. Primordial carbonylated iron-sulfur compounds and the synthesis of pyruvate. *Science, 289*, 1337, **2000**.
- Cody, G. D., Boctor, N. Z., Hazen, R. M., Brandes, J. A., Morowitz, H. J. and Yoder, H. S., Geochemical roots of autotrophic carbon fixation: Hydrothermal experiments in the system citric acid, H2O-(+/-FeS)-(+/-NiS). *Geochim. Cosmochim. Acta, 65*, 3557, **2001.**

- Cohn, C. A., Borda, M. J. and Schoonen, M. A. RNA decomposition by pyrite-induced radicals and possible role of lipids during the emergence of life. *Earth Planet. Sci. Lett.,* 225, 271, **2004**.
- Corliss, J. B., Baross, J. A., and Hoffman, S. E. An hypothesis concerning the relation between submarine hot springs and the origin of life. *Oceanol. Acta. Special Publication,* 59, **1981**.
- Corliss, J. B., Baross, J. A., Hoffman, S. E., Submarine hydrothermal systems - a probable site for the origin of life: *Corvallis, Oregon State University, School of Oceanography, Special Publication* 80–7, **1980**.
- Corliss, J. B., Dymond, J., Gordon, L. I., Edmont, J.M., von Herzen, R. P., Ballard, R. D., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K., van Andel, T. H., Submarine thermal springs on the Galápagos Rift, *Science*, 203, 1073, **1979**.
- Degens, E. T. Primordial synthesis of organic matter. In The Global Carbon Cycle, edited by B. Bohlin, E. T. Degens, S. Kempe, and P. Ketner, *John Wiley and Sons, New York*, pp 57-77, **1979**.
- Degens, E. T. and Metheja, J. H. Origin, development and diagenesis of biogeochemical compounds. *Interplanet. Soc*., 21, 52, **1968**.
- Dorr, M., Kasbohrer, J., Grunert, R., Kreisel, G., Brand, W. A., Werner, R. A., Geilmann, H., Apfel, C., Robl, C. and Weigand, W. A possible prebiotic formation of ammonia from dinitrogen on iron oxide surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 42*, 1540, **2003**.

- Dry, M. E., In Catalysis Science and Technology, Anderson, J. R., Boudart, M., *Springer-Verlag: New York*, p. 159, **1981**.
- Ferris, J. P. Chemical markers of prebiotic chemistry in hydrothermal systems, *Marine hydrothermal Systems and the origin of life. Orig. Life Evol. Biosphere* 22, 109, **1992**.
- Foustoukos, D. I. and Seyfried, W.E. Jr., Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: The role of chromium-bearing catalysts. *Science*, 304, 1002, **2004**.
- French, B.M., Stability relations of siderite (FeCO3) in the system Fe-C-O. *Am. J. Sci*., 271, 37, **1971**.
- Furnes, H., Banerjee, N. R., Muehlenbachs, K., Staudigel, H. and de Wit, M.J., Early life recorded in Archean pillow basalt. *Science,* 304, 578, **2004**.
- Guevremont, J. M., Strongin, D. R. and Schoonen, M.A.A. Thermal chemistry of H_2S and H_2O on the striated (100) plane of pyrite: Unique reactivity of defect sites. *Am. Min.,* 83, 1246, **1998**.
- Gutiérrez, M. C. y Droguet, M., Identificación de compuestos volátiles por GC-MS. *boletín intexter (u.p.c.),* 122, 36, **2002**.
- Hannington, M. D., Physical and Chemical Processes of Seafloor Mineralization at Mid-Ocean Ridges. Seafloor Hydrothermal Systems. Geophysical *Monograph 91 (AGU, EUA)*, p.115-157, **1995**.
- Hannington, M. D., Jonasson, I. R., Herzig, P. M. and Petersen, S., Physical and chemical processes of seafloor mineralization at mid-oceanic ridges. In: *Seafloor*

Hydrothermal Systems, Humphris, S. E., Zierenberg, R. A., Mullineaux L. S. and Thomson, R.E. (eds). Geophysical *Monograph 91, AGU, Washington*, pp. 115-158, **1995**.

- Haymon, R. M., Fornari, D. J., von Damm, K. L., Lilley, M. D., Perfit, M. R., Edmond, J. M., Shanks, W. C., Lutz, R. A., Grebmeier, J. M., Carbotte, S., Wright, D., McLaughlin, E., Smith, M., Beedle, N., Volcanic eruption of the mid-ocean ridge along the East Pacific Rise crest at 9º45'-52'N: Direct submersible observations of seafloor phenomenon associated with an eruption in April 1991. *Earth Planet. Sci. Lett*., 119, 85, **1993.**
- Heinen, W. and Lauwers, A. Organic sulfur compounds resulting from the interaction of iron sulfide, hydrogen sulfide and carbon dioxide in an anaerobic aqueous environment. *Orig. Life Evol. Biosphere,* 26, 131, **1996**.
- Heinen, W. and Lauwers, A. The iron-sulfur world and the origins of life: Abiotic thiol synthesis from metallic iron, H_2S and CO_2; a comparison of the thiol generating FeS/HCl (H_2S)/CO_2 system and its Fe0/H_2S/CO_2 counterpart. *Proc. K. Ned. Akad. Wet.,* 100, 11, **1997**.
- Hennet, R. J. C., Holm, N. G., and Engel, M. H., Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: A perpetual phenomenon? *Naturwissenschaften,* 79, 361, **1992**.
- Holm, N. G., Andersson, E. M., The Molecular Origins of Life., Brack, A., Ed.*; Cambridge University Press: Cambridge,* p.86, **1998**.

- Holm, N. G., Charlou, J. L. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 191, 1, **2001**.
- Holm, N. G. why are hydrothermal systems proposed as plausible environments for the origin of life? *Orig. Life Evol. Biosphere*, 22, 5, **1992**.
- Horita, J. and Berndt, M. E., Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions, *Science,* 285, 1055, **1999**.
- Huber, C. Wächtershäuser, G., Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe,Ni)S under primordial conditions, *Science*, 276, 245, **1997**.
- Huber, C., Wächtershäuser, G., Peptides by activation of aminoacids with CO on (Ni,Fe)S surfaces—implications for the origin of life, *Science*, 281, 670, **1998**.
- Huheey, E. J., Inorganic Chemistry, principles of structure an reactivity, *Harper & Row, Publishers, Inc., 2nd Edition, New York*, pp 812-815, **1978**.
- Ingmanson, D. E. and Dowler, M.J. Chemical evolution and the evolution of the Earth's crust. *Orig. Life,* 8, 221, **1977**.
- Islam, N., Kaneko, T., and Kobayashi, K. Reaction of amino acids in a supercritical water-flow reactor simulating submarine hydrothermal systems. *Bull. Chem. Soc. J.,* 76, 1171, **2003**.
- Jakosky, B. The search for life on Other Planets, *Cambridge University Press, Cambridge,* **1998**.
- Kahora, M., Gamo, T., Yanagawa, H., and Kobayashi, K. Stability of amino acids in simulated hydrothermal vent environments. *Chem. Lett*., 1053, **1997**.

- Kelley, D. S., Baross, J. A., Delaney, J. R. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci*., 30, 385, **2002**.
- Kishima, N. and Sakai, H. A simple gas analytical technique for the Dickson-type hydrothermal apparatus and its application to the calibration of HM, NNO and FMQ oxygen buffers. *Geochim. J.,* 18, 19, **1984**.
- Marshall, W. L. Possible geochemical production of biological precursors: Amino acids and other amines (also hydrocarbons) from aqueous ammonium carbonate solutions and metal carbides at 200 º - 300 ºC. *EOS*, 68, 458, **1987**.
- Marshall, W. L. Hydrothermal synthesis of aminoacids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2099, **1994**.
- McCollom, T. M. Formation of meteorite hydrocarbons from thermal decomposition of siderite (FeCO3). *Geochim. Cosmochim. Acta,* 67, 311, **2003**.
- McCollom, T. M. and Seewald, J.S. A reassessment of the potential during serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 65, 3769, **2001**.
- McCollom, T. M. and Seewald, J.S. Experimental constraints on the hydrothermal reactivity of organic acids and acids anions: I. Formic acid and formate. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 67, 3625, **2003**.
- McCollom, T. M., Ritter, G., and Simoneit, B.R.T., Lipid synthesis under hydrothermal conditions by Fischer-Tropsch-type reactions. *Orig. Life Evol. Biosph.,* 29, 153, **1999**.

- Miller, S. L. and Bada, J. L. Submarine hot springs and the origin of life. *Nature*, 334, 609, **1988**.
- Miller, S. L. and Orgel, L. E., The origins of life on Earth, *Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ*., **1974**.
- Miller N. J. y Miller C. J. Estadística y quimiometría para química analítica. *Prentice Hall, 4ª Ed., Madrid*, pp 111- 155, **2002**.
- Ohmoto, H. and Felder, R. P., Bacterial activity in the warmer, sulphate bearing, Archean oceans. *Nature,* 328, 244, **1987**.
- Pantoja A. J., y Gómez-Caballero J. A., Los sistemas hidrotermales y el origen de la vida, *Ciencias*, 75, 14 , **2004**.
- Qian, Y., Engel, M. H., Macko, S. A., Carpenter, S., and Deming, J.W., Kinetics of peptide hydrolysis and amino acid decomposition at high temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 57, 3281, **1993**.
- Rushdi, A. I. and Simoneit, B. R. T. Lipid formation by aqueous Fischer-Tropsch-type synthesis over a temperature range of 100 ºC to 400 ºC. *Orig. Life Evol. Biosph*., 31, 103, **2001.**
- Russell, M. J., Hall, A. J., Rahman, L., Turner, D. The origin of life at a submarine alkaline seepage: *Universidad de Glasgow*, **2001**, http://www.gla.ac.uk/Project/originoflife/html/2001/abstract.htm.
- Schoonen, M., Smirnov, A., Cohn C., A perspective on the Role of Minerals in Prebiotic Synthesis. *Ambio*, 33, 8, 539, **2004**.

- Schulte, M. D. and Shock, E. L., Aldehydes in hydrothermal solution-standard partial molal thermodynamic properties and relative stabilities at high temperatures and pressures., *Geochim. Cosmochim. Acta,* 57, 3835, **1993**.
- Schulte, M. D. and Shock, E. L., Thermodynamics of Strecker synthesis in hydrothermal systems. *Orig. Life Evol. Biosph.,* 24, 322, **1995**.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. and Imboden, D.M., *Environ. Organic Chemistry*. *Wiley-Interscience, New York*, **1993**.
- Seewald, J. S. Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. *Nature,* 370, 285, **1994**.
- Seyfried, W. E., Jr., Ding, K., Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Implications; Humphris, S. E., Zierenberg, R. A., Mullineaux, L. S., Thomson, R. E., *Eds.; American Geophysical Union: Washington, DC,* p. 248, **1995**.
- Seyfried, W. E., Jr., Mottl, M. J., The Microbiology of Deep-SeaHydrothermal Vents., Karl, D. M., Ed.*; CRC Press: Boca Raton, FL,* p.1., **1995**.
- Seyfried, W. E. Jr. And Ding, K., The effect of redox on the relative solubilities of copper and iron in Cl-bearing aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: An experimental study with application to subseafloor hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 57, 1905, **1993**.
- Shock, E. Geochemical constrains on the origin of organic compounds in hydrothermal systems. *Orig. Life evol. Biosphere,* 20, 331, **1990**.

- Shock, E. L. Chemical environments of submarine hydrothermal systems. *Origins Life Evol. Biosphere,* 22, 67, **1992**.
- Shock, E. L., Schulte, M. D., *J. Geophys. Res.*, *103*, 28, 513, **1998.**
- Somorjai, G. A., Introduction to Surface Chemistry. *Wiley, New York*, pp. 667, **1994**.
- Stumm, W. and Morgan, J. J., *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters.*, *Wiley-Interscience, New York*, pp. 1022, **1995**.
- Tsukara, H., Imai, E. I., Honda, H., Hatori, K., Matsuno, K. Prebiotic oligomerization on or inside lipid vesicles in hydrothermal environments. *Orig. Life Evol. Biosphere,* 32, 13, **2002**.
- Voglesonger, K. M., Holloway, J. R., Dunn, E. E., Dalla-Betta, P. J. and O'Day, P. A. Experimental abiotic synthesis of methanol in seafloor hydrothermal systems during diking events. *Chem. Geol.* 180, 129, **2001**.
- Wächtershäuser, G., Before enzymes and templates—theory of surface metabolism, *Microbiology Review*, 52, 452, **1988**.
- Wächtershäuser, G., Pyrite formation, the first energy source for life - a hypothesis., *Systematic Applied Microbiology*, 10, 207, **1988**.
- Ward, P. D. and Brownlee, D. Rare Earth; Why Complex Life is Uncommon in the universe, *Copernicus, New York*, **2000**.
- Weiss, R. F., Lonsdale, P., Lupton, J. E., Bainbridge, A. E., Craig, H., Hydrothermal plumes in the Galapagos Rift, *Nature*, 267, 600, **1977**.

- White, R. H. Hydrolytic atability of biomolecules at high temperatures and its implications for life at 250 ºC. *Nature*, 310, 430, **1984**.
- Wingrove A. S. y Caret R. L. Química orgánica, *Oxford University Press México S.A. de C.V., Ciudad de México,* **1999**.
- Xu, Y. and Schoonen, M. A. A. The stability of thiosulfate in the presence of pyrite in low-temperature aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta 59*, 4605, 48, **1995**.
- Xu, Y., Schoonen, M. A. A. and Strongin, D. R. Thiosulfate oxidation: Catalysis of synthetic sphalerite doped with transition metals. *Geochim. Cosmochim. Acta 60*, 4701, **1996**.
- Xu, Y., Schoonen, M. A. A., Nordstrom, D. K., Cunningham, K. M. and Ball, J. W. Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: II Formation and decomposition of thiosulfate and polythionates in Cinder, Pool. *J. Volcanology Geothermal res. 97*, 407, **2000**.
- Yanagawa, H. and Kobayashi, K. An experimental approach to chemical evolution in submarine hydrothermal systems, *Orig. Life. Evol. Biosphere,* 22, 147, **1992**.
- Yanagawa, H. and Kojima, K. Thermophilic microspheres of peptide-like polymers and silicates formed at 250ºC. *J.Biochem. (Tokyo)* 97, 1521, **1985**.