



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
IZTACALA**

**Adsorción y radiólisis de urea en presencia de
minerales: las superficies y su importancia en
estudios prebióticos**

**Que para obtener el título de bióloga
PRESENTA
Abigail Elvira Cruz Hernández**

Directora: Dra. María Colín García



Los Reyes Iztacala, Edo. de México, 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*Al único hombre que me amara por
siempre y a pesar de todo.
Por su apoyo incondicional, amor
inmensurable y mantener siempre la fe
en mí.
Te amo papá*



***“No te rindas que la vida es eso,
continuar el viaje,
perseguir tus sueños,
destrabar el tiempo,
correr los escombros,
y destapar el cielo”.***

Mario Benedetti

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

AGRADECIMIENTOS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

- 1.1. Hipótesis sobre el origen de la vida
- 1.2. Importancia de las superficies minerales en los procesos prebióticos
 - 1.2.1. Montmorillonita
 - 1.2.2. Hectorita
 - 1.2.3. Kaolinita
 - 1.2.4. Olivino
 - 1.2.5. Piroxeno
 - 1.2.6. Zeolita
 - 1.2.7. Cuarzo
- 1.3. Importancia de la urea
- 1.4. Fuentes de energía en la Tierra primitiva
 - 1.4.1. La radiación ionizante y la química prebiótica

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS

- 4.1. Materiales
 - 4.1.1. Tratamiento del agua
 - 4.1.2. Limpieza del material de vidrio
 - 4.1.3. Lavado de los minerales
 - 4.1.4. Evacuación de las muestras de arcilla y burbujeo de la solución
- 4.2. Métodos
 - 4.2.1. Método DAM
 - 4.2.2. Curva de calibración
 - 4.2.3. Experimentos de adsorción
 - 4.2.3.1. Experimentos de adsorción con cambios de pH
 - 4.2.3.2. Experimentos de adsorción con olivino
 - 4.2.4. Experimentos de irradiación

4.2.4.1. Experimentos de irradiación con otros minerales

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Resultados de los experimentos de adsorción

5.1.1. Resultados de los experimentos de adsorción con olivino

5.2. Resultados de los experimentos de irradiación

5.2.1. Resultados de los experimentos de irradiación con montmorillonita

5.2.2. Resultados de los experimentos de irradiación con olivino

5.2.3. Resultados de los experimentos de irradiación con zeolita

5.2.4. Resultados de los experimentos de irradiación con piroxeno

5.2.4. Resultados de los experimentos de irradiación con cuarzo

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

REFERENCIAS CITADAS

ANEXO

Artículo

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Equipo montado por Miller donde simuló las condiciones de la Tierra primitiva
- Figura 2. Estructura de la montmorillonita
- Figura 3. Fotografía de la montmorillonita
- Figura 4. Fotografía de la hectorita
- Figura 5. Estructura de la kaolinita
- Figura 6. Fotografía de la kaolinita
- Figura 7. Fotografía del olivino
- Figura 8. Fotografía del piroxeno
- Figura 9. Fotografía de la zeolita
- Figura 10. Fotografía del cuarzo
- Figura 11. Estructura molecular de la urea
- Figura 12. Síntesis de urea a partir de cianato de amonio
- Figura 13. Producción de agua tridestilada
- Figura 14. Línea de vacío y bomba
- Figura 15. Burbujeo de la solución de urea con argón
- Figura 16. Curva de calibración del método DAM
- Figura 17. Resultados de los experimentos de adsorción
- Figura 18. Resultados de los experimentos de adsorción con cambio de pH
- Figura 19. Espectros de infrarrojo
- Figura 20. Resultados de los experimentos de adsorción de urea en olivino
- Figura 21. Resultados de los experimentos de irradiación
- Figura 22. Resultados de los experimentos de irradiación con olivino
- Figura 23. Resultados de los experimentos de irradiación con zeolita
- Figura 24. Resultados de los experimentos de irradiación con piroxeno
- Figura 25. Resultados de los experimentos de irradiación con cuarzo
- Figura 26. Análisis de espectrometría de masas de muestra blanco
- Figura 27. Análisis de espectrometría de masas de muestras de solución de urea y mineral

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la urea

Tabla 2. Fuentes de energía presentes en la Tierra primitiva y sus respectivas abundancias

Tabla 3. Resumen de los antecedentes

Tabla 4. Concentraciones y absorbancias de la curva de calibración del método DAM

AGRADECIMIENTOS

Principalmente al Instituto de Geología por la beca que me otorgaron y al Instituto de Ciencias Nucleares por permitirme usar sus instalaciones.

A mi madre académica, Mary por hacer esto posible, aceptarme como su estudiante a pesar de todas mis carencias y ser tan buena persona.

A los doctores Alejandro Heredia, Alicia Negrón y Sergio Ramos por ser mis mentores. A Claudia por estar siempre conmigo en el laboratorio y a Liz por ser tan linda. También al Mtro. Benjamín Leal y al Téc. Académico Francisco García, por ayudarme con las irradiaciones de las muestras siempre tan amablemente.

Quiero agradecer encarecidamente el apoyo de mi familia, mi padre, a quien le debo en gran parte lo que soy. A mi mamá por sus palabras que siempre me han motivado, a mis hermanos Luis, Julio y Perlita que son parte de mi corazón. A Hugo por su ayuda y amor incondicional.

. A mis amigos del laboratorio Lucy, Adriana, Jorge, Saúl, Paty, Diana, Nayely y Anayely por toda su ayuda, apoyo y su amistad tan chida. A mis amigas de toda la vida Gaby y Mar por estar a mi lado siempre. A mis chulas Gaby, Pao, Dany, Sandy y Marlen por regalarme su amistad todos y cada uno de los días, desde que nos conocimos.

Y por último pero a quienes siempre los tengo presentes, mis queridos universums Alejandro, Keta, Edhit, Ivone, Erikita, Juanjo, Miguel y Dulce por las reuniones tan divertidas y compartir sus conocimientos conmigo.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Hipótesis sobre el origen de la vida

Distintas son las hipótesis que intentan explicar el origen de la vida en la Tierra, algunas de ellas son: el creacionismo o teología, ésta es la explicación para la mayoría de las culturas, en ella un ser supremo o varios de ellos, llamados dioses, originaron a todos los seres vivos. Otra propuesta es la del origen extraterrestre o panspermia, la cual sugiere que la vida fue traída por cuerpos (meteoritos, cometas) a la Tierra. Y por último, tenemos el origen espontáneo, esta hipótesis sugiere que la materia inanimada presente en la Tierra prebiótica dio paso a la materia orgánica, volviéndose más compleja cada vez hasta formar al primer ser vivo (Johnson y Raven, 1999). Actualmente, la secuencia de eventos en la cual la materia inorgánica dio origen a la materia orgánica durante la Tierra temprana es conocida como evolución química (Dondi *et al*, 2011).

La primera muestra de que esta clase de síntesis es posible fue el trabajo del químico alemán Frederick Wöhler, quien en 1828 logró sintetizar una molécula orgánica, la urea, a partir de compuestos inorgánicos; fue así como la concepción de que sólo los seres vivos podían formar compuestos orgánicos fue desechada (Luisi, 2010).

Sin embargo, la búsqueda experimental del origen de la vida inició en 1953 cuando el estudiante Stanley Miller y su mentor Harold Urey basados en la propuesta de Oparin y Haldane realizaron la primer síntesis orgánica (Hazen, 2009); en su experimento simulaban las condiciones que para entonces se creía, existieron en la Tierra prebiótica. Dentro de un matraz colocaron gases (hidrógeno, amoníaco y metano) simulando una atmósfera reductora y agua líquida representando al océano, lo calentaron por debajo de 100°C y le aplicaron descargas eléctricas para simular rayos de tormentas (Fig. 1). Como resultado obtuvieron compuestos sencillos como

formaldehído (CH_2O), ácido cianhídrico (HCN), ácido fórmico (HCOOH) y urea (NH_2CONH_2); además, lograron sintetizar aminoácidos como la glicina y la alanina (Luisi, 2010; Johnson y Raven, 1999).



Figura 1. Equipo montado por Miller, en donde simuló las condiciones de la Tierra primitiva (tomado de (Follmann & Brownson, 2009)).

En las primeras décadas del siglo XX se determinó que el proceso del origen químico de la vida debió depender de tres recursos clave: 1) agua en estado líquido, debido a que sirve como disolvente universal y es donde se llevan a cabo reacciones químicas de todas las formas de vida; 2) una fuente de energía eficaz para propiciar reacciones y promover la modificación de las moléculas; en el escenario de la Tierra primitiva existieron diferentes fuentes de energía como los relámpagos, el calor interno de la Tierra, la energía proveniente de los impactos de asteroides e incluso la energía desprendida de los átomos. 3) Finalmente se requirió de un inventario de compuestos de C, H, O, N, S, P y otros elementos (Hazen, 2009).

En el Hadeano los océanos eran grandes cuerpos de agua extremadamente diluidos por lo cual, además de lo anterior, se necesitó de un mecanismo que promoviera la selección, concentración y organización de las moléculas orgánicas

prebióticas. Se ha propuesto por muchos autores que estos probables concentradores fueron los minerales, ya que estas superficies proporcionan lugares donde las moléculas orgánicas pudieron ser seleccionadas y concentradas aún en soluciones diluidas (Hazen & Sverjensky, 2010).

1.2. Importancia de las superficies minerales en los procesos prebióticos

Los minerales existen en la Tierra desde hace 4.55-4.00 mil millones de años aproximadamente, por lo cual estuvieron presentes durante del periodo de Tierra primitiva (Carneiro *et al.*, 2013). Se sabe que la interfaz mineral-agua es dinámica; en ambientes energéticos puede facilitar la adsorción selectiva de moléculas orgánicas, incrementar la estabilidad térmica de especies orgánicas, además de promover y facilitar el tipo de concentración y organización molecular que debió preceder los orígenes químicos de la vida en la Tierra (Hazen & Sverjensky, 2010).

En el escenario de la síntesis prebiótica los minerales cobran un papel muy importante, algunos son capaces de promover la conversión de materia inorgánica a moléculas orgánicas simples. Esto puede ser debido a que la presencia de una superficie incrementa la velocidad de una reacción o promueve un resultado específico (un producto) de una reacción con múltiples resultados posibles (muchos productos) (Schoonen, Smirnov, & Cohn, 2004). Es decir, la presencia del mineral, es capaz de seleccionar caminos preferentes, como un catalizador.

De todos los minerales, los silicatos son el grupo predominante sobre la corteza terrestre. Los silicatos tienen como unidad principal un tetraedro formado por SiO_4 , de acuerdo al acomodo de esta estructura se originan diferentes grupos estructurales de silicatos los cuales son: nesosilicatos (*e.g.* olivinos), sorosilicatos (*e.g.* tanzanita), ciclosilicatos (*e.g.* turmalina), inosilicatos (*e.g.* piroxenos), filosilicatos (*e.g.* arcillas) y tectosilicatos (*e.g.* zeolitas) (Schoonen *et al.*, 2004).

En 1949 el físico Irlandés John Desmond Bernal fue el primero en sugerir que las superficies minerales, específicamente las arcillas, tuvieron un papel clave en el origen

de la vida, debido a características como: 1) disposición ordenada, 2) gran capacidad de adsorción, 3) blindaje contra la radiación, 4) habilidad para concentrar orgánicos y 5) habilidad para servir como plantillas para la polimerización (Brack, 2006). Además de Bernal, Cairns-Smith mostró que las arcillas, adsorben y concentran compuestos orgánicos y en un medio acuoso pueden favorecer la polimerización de éstos (Luisi, 2010).

Las estructuras de las arcillas consisten en láminas que se apilan una sobre otra, si la arcilla está hidratada la distancia entre láminas se agranda. De forma similar cuando una arcilla adsorbe un compuesto orgánico, éste se almacena en los espacios interlaminares y la arcilla se expande, debido a que las láminas de las arcillas están unidas por fuerzas de van der Waals es posible que estas uniones se puedan separar para alojar al compuesto que tiene enlaces más fuertes (Ferris, 2005). En los siguientes apartados se hace una descripción de algunos minerales que fueron usados en el desarrollo de esta tesis.

1.2.1. *Montmorillonita*

La montmorillonita (Figs. 2 y 3) es una arcilla que se forma principalmente por la meteorización de ceniza volcánica, su fórmula química es $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Es un filosilicato que pertenece a la familia de las esmectitas, su tipo estructural es de 2:1, pues está compuesta por dos capas de tetraedros de silicio y una capa central de octaedros de aluminio (Carneiro *et al.*, 2013; Ferris, 2005). Las láminas de la montmorillonita poseen carga parcial negativa por sustitución de Si por Al en coordinación tetraédrica o por sustitución isomórfica parcial de iones Al por iones bivalentes en la coordinación octaédrica. Esta propiedad le confiere la capacidad de intercambio de cationes y también la de adsorber moléculas polares y compuestos orgánicos (Besoain, 1970). La montmorillonita es uno de los minerales más estudiados y utilizados en estudios de química prebiótica (Carneiro *et al.*, 2013).

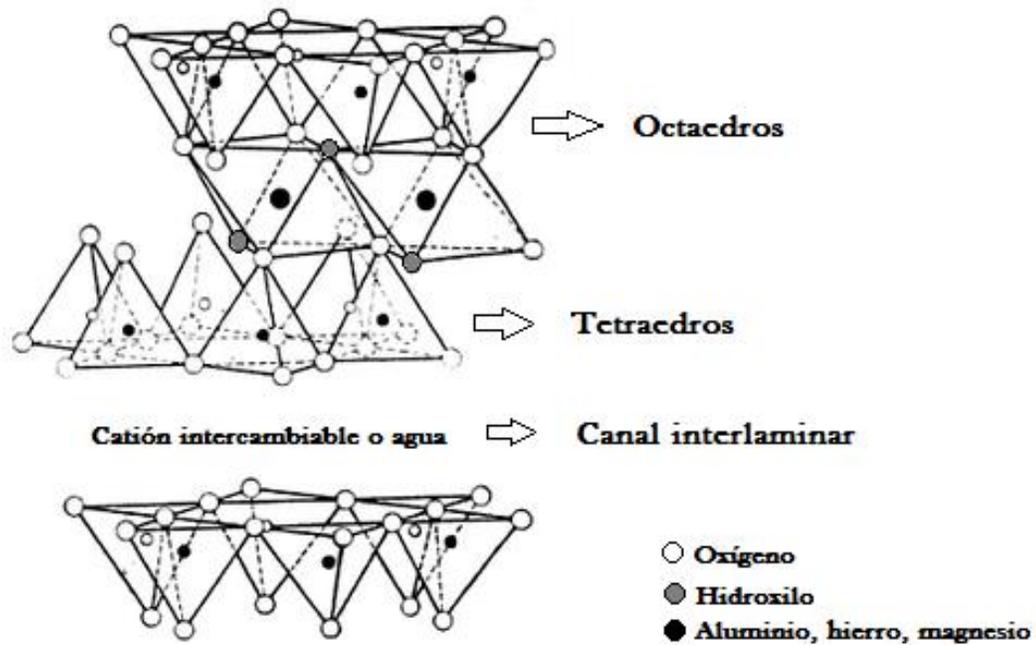


Figura 2. Estructura de la montmorillonita. Se muestran los tetraedros y los octaedros, además del canal interlaminar, donde se hospedan los cationes intercambiables y el agua (modificada de (Besoin, 1970).



Figura 3. Fotografía de la montmorillonita de sodio.

1.2.2. *Hectorita*

La hectorita es un filosilicato de sodio y magnesio, su fórmula química es $\text{Na}_{0.3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Bernal *et al.*, 2003). La hectorita al igual que la montmorillonita pertenece a las esmectitas, pues presenta la capacidad de expansión y es de tipo estructural 2:1. En la estructura cristalina de la hectorita se encuentra presente el litio en gran cantidad (Coelho, Santos, & Santos, 2007).

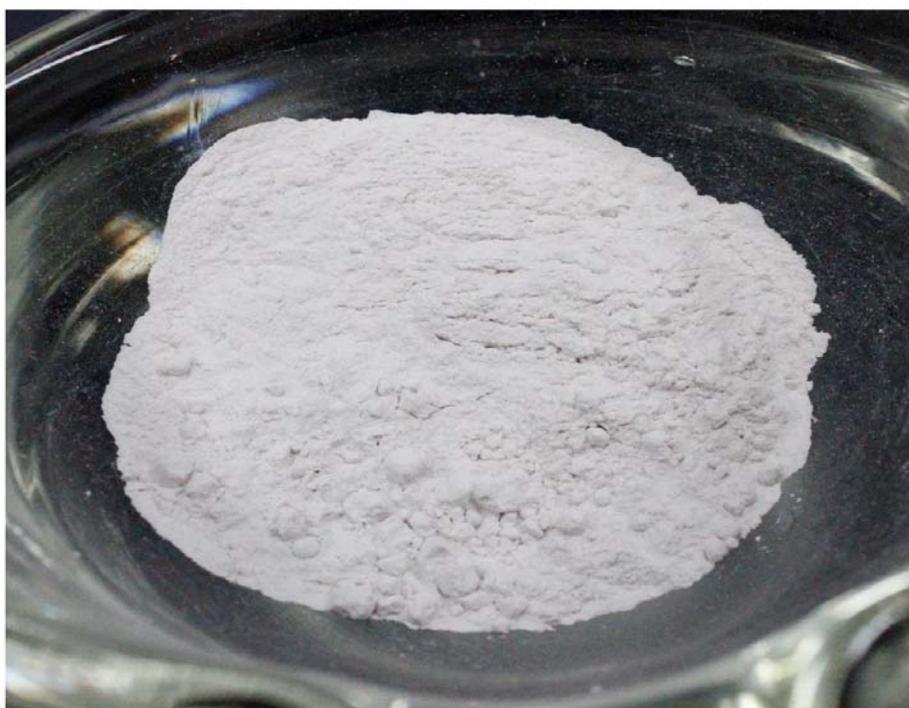


Figura 4. Fotografía de la Hectorita

1.2.3. *Kaolinita*

La kaolinita (Figs. 5 y 6) posee una estructura de tipo 1:1, está formada por la unión de una capa tetraédrica de silicio con una capa octaédrica de aluminio, las

láminas se mantienen unidas por interacciones débiles, del tipo de van der Waals (Besoain, 1970). La fórmula química de la kaolinita es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

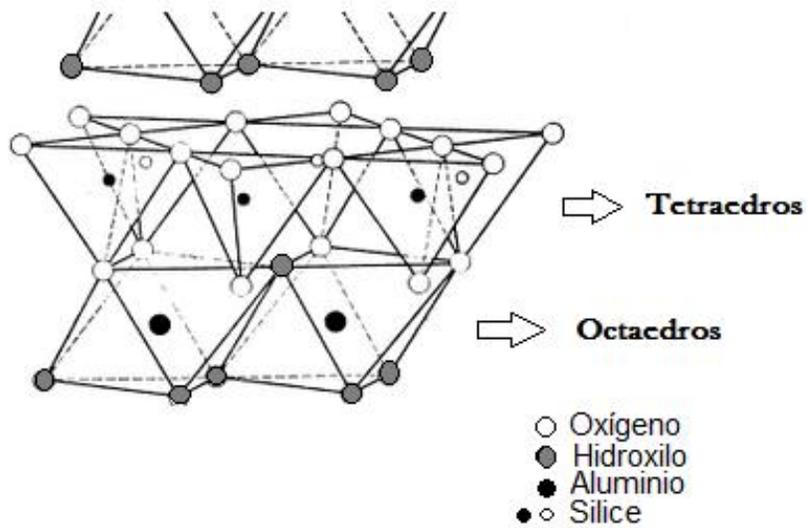


Figura 5. Estructura cristalina de la kaolinita, se muestra la capa de tetraedros de silicio y la capa de octaedros de aluminio. Modificada de Besoain, 1970.



Figura 6. Fotografía de la kaolinita.

1.2.4. Olivino

El olivino es un mineral que se encuentra principalmente en rocas ígneas ferromagnesianas, se encuentra comúnmente en forma de granos incluidos o masas granulares donde comúnmente está asociado a otros minerales como piroxenos, magnetita y serpentina, por nombrar algunos. Su fórmula básica es $(Mg,Fe)_2SiO_4$ sin embargo, puede variar la concentración de hierro y magnesio. Se encuentra de forma abundante en el manto terrestre (Klein & Hurlbut, 1997).

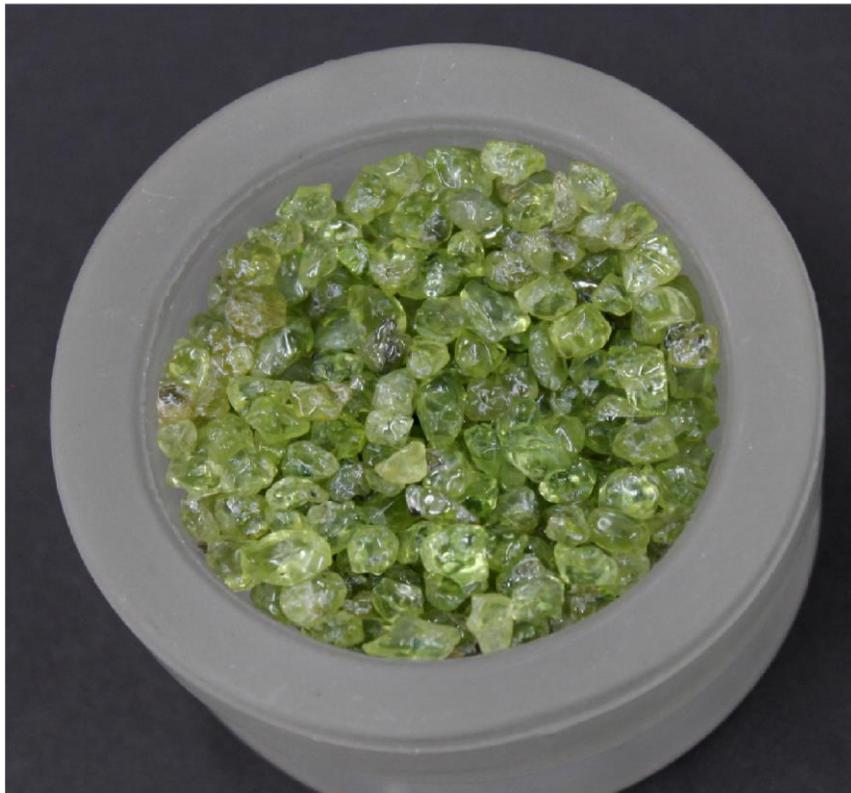


Figura 7. Fotografía del olivino.

1.2.5. *Piroxeno*

El piroxeno se encuentra dentro del grupo de los inosilicatos, su fórmula general es $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, su estructura está basada en una cadena simple de SiO_2 y una doble cadena de octaedros de Al.



Figura 8. Fotografía del piroxeno.

1.2.6. *Zeolita*

Las zeolitas pertenecen al grupo de los tectosilicatos, se encuentran con frecuencia en rocas volcánicas y en ambientes hidrotermales. Están formadas por tetraedros de AlO_4 y SiO_4 , poseen canales muy espaciosos donde se alojan cantidades variables de Na^+ , Ca^{2+} y K^+ , además contiene moléculas de agua que están enlazadas por puentes de hidrógeno o ligadas a átomos aniónicos de la estructura de la zeolita. Estas moléculas de agua se pueden perder con el calor, es por esto que las zeolitas

deshidratadas pueden volver a hidratarse fácilmente o pueden absorber otras moléculas acomodándolas en sus canales (Klein & Hurlbut, 1967).



Figura 9. Fotografía de la zeolita.

1.2.7. Cuarzo

El cuarzo es un mineral perteneciente al grupo de los tectosilicatos al igual que las zeolitas, es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre, se puede encontrar en muchas rocas ígneas y metamórficas. Está compuesto por tetraedros de sílice (SiO_2) (Ostrooumov, 2007).



Figura 10. Fotografía del cuarzo.

1.3. Importancia de la urea

Como se mencionó anteriormente, la urea (Fig. 11) fue la primer molécula orgánica sintetizada por Wöhler en un laboratorio haciendo reaccionar por calentamiento, cianato amónico en presencia de agua (Fig. 12) (Weininger & Stermitz, 1988).

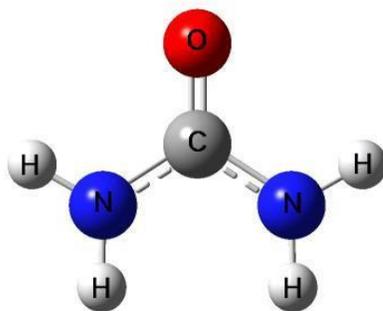


Figura 11. Estructura molecular de la urea.

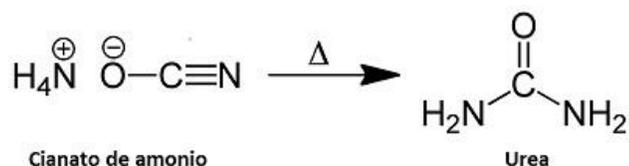


Figura 12. Síntesis de urea a partir de cianato de amonio.

La urea es un compuesto de importancia biológica ya que se encuentra presente en los hongos así como en las hojas y semillas de numerosas legumbres y cereales. La urea es también un compuesto de importancia metabólica pues la mayoría de los animales terrestres son ureotélicos, es decir excretan el nitrógeno en forma de urea mediante el ciclo de la urea. Dicho ciclo tiene lugar en el hígado donde se canaliza la mayor parte del amoniaco y allí se produce la urea, después pasa al torrente sanguíneo, posteriormente a los riñones y finalmente se excreta en la orina (Lehninger, 2002). Las propiedades fisicoquímicas de este compuesto se mencionan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la urea

Nombre químico	Urea
Sinónimos	Carbamida, carbonildiamida, ácido carbamídico
Fórmula química	CO(NH ₂) ₂
Fórmula Hill	CH ₄ N ₂ O
Peso molecular	60.06 g/mol
Densidad	1.34 g/cm ³ (20°C)
Punto de ebullición	196.6 °C (760 mmHg)
Punto de fusión	133 °C
Presión de vapor	<-0.1hPa (20°C)
Densidad aparente	720-760 kg/m ³
Solubilidad	590 g/L (20 °C)

Además, se ha reportado en estudios de química prebiótica que la urea se forma con facilidad como producto de la irradiación de ácido cianhídrico (HCN) (Colín-García, Negrón-Mendoza, & Ramos-Bernal, 2009) y también es posible que se encuentre presente en el medio interestelar donde se forma inorgánicamente (Remijan *et al.*, 2014).

1.4. Fuentes de energía en la Tierra Primitiva

Como se mencionó al inicio, además de necesitarse la materia prima, se requiere una fuente de energía viable y efectiva que promueva las reacciones. En la Tierra primitiva existían diferentes fuentes de energía que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Fuentes de energía presentes en la Tierra primitiva y sus respectivas abundancias (modificada de (Follmann & Brownson, 2009).

Energía	Abundancia
Calor	Ubicuo
Calor por choque (impactos)	Grandes impactos tempranos.
Luz del sol	Ubicuo
<ul style="list-style-type: none"> • Ultravioleta 	1% de la abundancia total
<ul style="list-style-type: none"> • Visible 	Abundante
<ul style="list-style-type: none"> • Infrarrojo 	
Vulcanismo	Más fuerte que en el presente.
Lava caliente	Local y variable
Radiactividad natural	Local (uranio, torio, potasio-40)
Descargas eléctricas	Ubicua, más fuerte que en el presente.
Radiación cósmica	Relativamente baja

Como se muestra, la radiactividad natural y la radiación cósmica son las fuentes que proveían a los ambientes primitivos de energía ionizante (Follmann & Brownson, 2009), algunos autores (Oró, 1973; Delgado, 1976; Negrón-Mendoza & Ramos-Bernal, 2006) sugieren que la energía ionizante pudo haber originado la síntesis de moléculas importantes para las reacciones prebióticas ya que estuvo presente en mayor cantidad que en el presente debido al decaimiento. Otros autores (Dondi *et al*, 2011) han propuesto que ésta es la más importante en el desarrollo químico prebiótico, debido a la gran abundancia de radionúclidos en la corteza de la Tierra primitiva, la ausencia de campo magnético (su protección a la radiación cósmica) y la presencia de reactores nucleares naturales.

1.4.1. *La radiación ionizante y la química prebiótica*

La radiación ionizante es la de más alta energía y, por lo tanto, tiene un alto poder de penetración, es capaz de sacar electrones de los átomos y moléculas que son expuestos a ella, formando iones y radicales libres. Los radicales libres son fragmentos de moléculas muy reactivas ya que tienen uno a más electrones desapareados, además los radicales libres producen reacciones en cadena que forman una gran cantidad de compuestos químicos (Chang, 2007).

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Diferentes autores han dedicado sus investigaciones al estudio de la importancia de la interacción de las superficies minerales con moléculas orgánicas con o sin la intervención de alguna fuente de energía, algunos de esos trabajos serán considerados en este capítulo y son presentados en orden cronológico, a fin de mostrar un panorama general de la investigación hecha en el área.

Mortland en 1966 estudió el complejo formado por la adsorción de urea en montmorillonita, poniendo en contacto la arcilla y variando la concentración de urea para formar suspensiones en medio acuoso. Reportó la adsorción de urea en la montmorillonita analizando las muestras por espectroscopia de infrarrojo.

Said en 1972 realizó otra investigación en la cual se llevó a cabo un análisis de adsorción de urea en suelos recolectados en diferentes partes de Gezira (Sudán) con la finalidad de estudiar el movimiento y disponibilidad del nitrógeno de la urea para las raíces de las plantas. En sus resultados, encontró que los suelos utilizados adsorbieron la urea pero en cantidades diferentes dependiendo de las características del suelo.

En 1974 Cruz y colaboradores realizaron isotermas de adsorción de ácido cianhídrico (HCN) en montmorillonita de calcio y montmorillonita de cobre, reportaron que la montmorillonita de calcio adsorbe más HCN que la montmorillonita de cobre. En el caso de la montmorillonita de calcio, el catión presentó una interacción con el enlace C-N, lo que se pudo corroborar por los análisis de espectroscopia de infrarrojo.

Otro trabajo es el de Hedges y Hare en 1987 quienes probaron la adsorción de 15 aminoácidos (ácido aspártico, ácido glutámico, treonina, serina, glicina, alanina, valina, metionina, isoleucina, leucina, tirosina, fenilalanina, histidina, lisina y arginina) en dos diferentes arcillas: kaolinita y montmorillonita. En su estudio reportaron que la

kaolinita adsorbió débilmente los aminoácidos polares sin carga como la serina, treonina y glicina, mostrando mayor preferencia en primer lugar por el ácido aspártico, seguido por el ácido glutámico. Observaron una adsorción intermedia de aminoácidos apolares alifáticos (alanina, valina, metionina, isoleucina, leucina y fenilalanina); y por último se adsorbió en mayor cantidad a los aminoácidos básicos. En el caso de la montmorillonita encontraron que ésta adsorbió escasamente los aminoácidos ácidos, pero consistentemente los neutros y los aminoácidos básicos fueron adsorbidos de forma muy similar a lo observado en kaolinita.

Scappini y colaboradores en 2004, por su parte, estudiaron el efecto protector de dos arcillas (montmorillonita y kaolinita) adsorbiendo DNA cromosómico de una bacteria y posteriormente exponiéndolos a radiación ultravioleta por diferentes lapsos de tiempo; para comparar utilizaron muestras de DNA sin arcillas, todo los experimentos se llevaron a cabo en presencia de agua. Encontraron que los sistemas irradiados sin arcillas mostraron errores en las frecuencias de DNA en un 20% en comparación con los complejos de arcilla-DNA mostrando que las arcillas pueden adsorber DNA y además proveer un efecto protector ante la radiación UV.

Por otro lado, Ferris en el 2005 realizó un estudio donde examinó la formación de oligómeros a partir de la adsorción de pequeñas moléculas de RNA en montmorillonita. En esta investigación reportó que la montmorillonita es capaz de catalizar reacciones en compuestos orgánicos si estos están ligados a la arcilla.

Long y colaboradores en 2009 estudiaron la adsorción de urea en montmorillonita para estudiar su afinidad y proponer una alternativa para la terapia de eliminación de urea en la sangre y evitar enfermedades. El método que utilizaron para cuantificar la adsorción de urea fue el método diacetilmonoxima (DAM).

También en el 2009 Saladino y colaboradores experimentaron con montmorillonita poniéndola en contacto con formamida y dándole un tratamiento a una temperatura de 160°C para simular un escenario volcánico.

Al igual que el estudio anterior, Marshall-Browman y colaboradores en 2010 investigaron el poder catalítico de las superficies minerales: montmorillonita, calcita, sílice, rutilo, hematita y pirita, usando como moléculas glicina, diglicina, dicetopiperazina y triglicina, puestas en condiciones fisicoquímicas controladas como pH de 8.1 y distintas temperaturas (25, 50 y 70°C).

Dondi y colaboradores en 2011 realizaron experimentos para estudiar la formación de aminoácidos, exponiendo compuestos simples de carbono (metanol, acetonitrilo y mezclas de ambos) a una dosis de 800 kGy de radiación ionizante (rayos gamma). Por medio de análisis de cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas (CG-EM) lograron detectar glicina, leucina, alanina y valina además de otros compuestos más complejos.

Los trabajos reportados anteriormente son resumidos en la Tabla 3.

Tabla 3. Resumen de los Antecedentes.

Autor	Año	Mineral	Molécula	Energía
Mortland	1966	Montmorillonita	Urea	-
Said	1972	Suelos naturales	Urea	-
Cruz <i>et al.</i>	1974	Montmorillonita Kaolinita	Ácido cianhídrico	Calor
Hedges y Hare	1987	Montmorillonita Kaolinita	Aminoácidos	-
Scappinni <i>et al.</i>	2004	Montmorillonita Kaolinita	DNA	UV
Ferris	2005	Montmorillonita	RNA	-
Saladino <i>et al.</i>	2009	Montmorillonita	Formamida	Calor
Long <i>et al.</i>	2009			-

Marshall- Browman <i>et al.</i>	2010	Montmorillonita Pirita Calcita Rutilo Hematita Sílice	Glicina Diglicina Dicetopiperazina Triglicina	Calor
Dondi <i>et al.</i>	2011	-	Metanol Acetonitrilo	Radiación ionizante

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

Tomando como base la información anterior se planteó la siguiente hipótesis:

Las superficies minerales fueron abundantes en la Tierra primitiva. Por lo tanto, al poner en contacto algunos minerales seleccionados (silicatos) con soluciones de urea se dará una interacción (adsorción) diferencial en función del mineral y de las condiciones del medio, aumentando la concentración de la molécula orgánica. La adsorción modificará la tasa de descomposición de la urea al ser expuesta a una fuente de energía.

3.2. Objetivos

Para comprobar la hipótesis se diseñaron los siguientes objetivos:

Objetivo general

Estudiar la adsorción de urea en superficies minerales con importancia prebiótica y estudiar el papel que tiene una arcilla en la radiólisis de urea.

Objetivos particulares

- Estudiar la adsorción de la urea en diferentes superficies minerales.
- Estudiar el efecto de diferentes minerales en la radiólisis de la urea.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Materiales

Todos los reactivos empleados fueron de alta pureza. La urea fue obtenida en Baker Analyzed ACS Reagent, J.T.Baker® (99-100%). Las arcillas utilizadas fueron obtenidas de "Clay Minerals Repository of the Clay Mineral Society". El olivino y el piroxeno se obtuvieron de un xenolito, colectado en San Luis Potosí, México y donado por el Dr. Fernando Ortega del Instituto de Geología, UNAM. La zeolita fue obtenida de "QR Minerals S.A. de C.V.". El cuarzo se obtuvo de Fisons Instruments S.P.A.

4.1.1. *Tratamiento del agua*

En todos los experimentos se utilizó agua triplemente destilada para evitar la presencia de materia contaminante y las reacciones ocasionadas por trazas de materia orgánica. Para la obtención de ésta, se utilizó agua bidestilada comercial y se hizo pasar por dos medios, el primero, un medio reductor (KMnO_4 1g/L en un medio básico NaOH 1g/L) para eliminar materia orgánica. Esta agua se destiló nuevamente y el agua resultante pasó a otro matraz que contenía un medio oxidante (Cr_2K_4 1g/L en medio ácido H_2SO_4 0.5 mL/L). Ésta se destiló una última vez para remover toda materia orgánica y así obtener el agua más pura posible (Colín-García, 1999) (Fig. 13).



Figura 13. Producción de agua tridestilada. Se muestran las diferentes soluciones (1 medio reductor, 2 medio oxidante, 3 agua y 4 agua pura) por las que se hace pasar el agua a fin de evitar contaminaciones por la presencia de materia orgánica.

4.2.1. Limpieza del material de vidrio

Al igual que el cuidado en la purificación del agua, la cristalería necesita ser limpiada con especial atención, ya que estará en contacto con las muestras en el proceso de irradiación. Para eliminar materia orgánica de los tubos de vidrio utilizados para irradiar, éstos fueron sumergidos en una mezcla caliente de ácidos (nitríco y sulfúrico, en proporciones de 1:3) durante treinta minutos. Posteriormente, fueron enjuagados con abundante agua corriente, para quitar el exceso de ácido, y en seguida con agua tridestilada. Finalmente, se hornearon en una mufla a 300°C durante 30 minutos. Lo anterior, con el fin de eliminar las trazas de materia orgánica o grasa que no fueron eliminadas con la mezcla sulfonítrica (Spinks & Woods, 1990).

4.2.2. Lavado de los minerales

Para poder usar el olivino y el piroxeno sin riesgo de contaminar las muestras se realizó el siguiente procedimiento. Se separaron del xenolito los cristales de olivino y de

piroxeno con ayuda de un microscopio estereoscópico y un pincel. Una vez obtenidos se lavaron durante 30 minutos en una solución de KOH al 3%, se colocaron en una proporción de 10 mL de la solución por gramo de mineral. Transcurrido este tiempo, se separaron de la solución por decantación y se enjuagaron con agua destilada. Se agitaron con agua destilada durante 30 minutos y se retiró el sobrenadante. Posteriormente, se les agregó una solución de HNO₃ al 3% en la misma proporción de 10 mL de solución por gramo de mineral y se agitó durante 30 minutos. Se volvió a tirar la solución restante y se enjuagaron nuevamente, en agua destilada, se pusieron en agitación por 30 minutos. Se retiró el agua y se aclararon los fragmentos con etanol al 100%. Después de lavarlos se dejaron secar a temperatura ambiente y se guardaron en frascos de vidrio esterilizados.

4.2.3. *Evacuación de las muestras de arcillas y burbujeo de solución*

Debido a su estructura las arcillas contienen grandes cantidades de oxígeno, este elemento puede ocasionar reacciones no deseadas, vía radicales libres. Para evitar esto fue necesario evacuar las muestras de arcilla que van a ser sometidas a irradiación (Fig. 14). La arcilla se colocó en ampollitas de vidrio y éstas se conectaron a una línea de vacío por al menos 6 horas para evacuar el gas que contenían (Fig. 14).

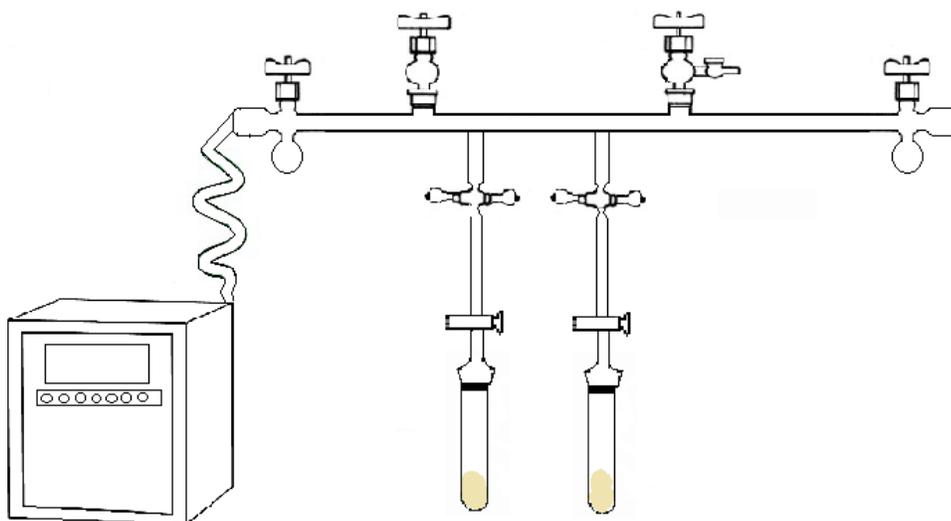


Figura 14. Línea de vacío y bomba. Este sistema se empleó para la evacuación de las muestras de arcillas.

Para desplazar el oxígeno en las soluciones de urea se burbujearon con gas argón durante 15 minutos (Fig. 15).

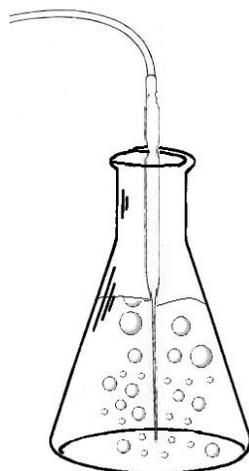


Figura 15. Burbujeo de la solución de urea con argón.

4.3. Métodos

4.3.1. Método DAM

El método conocido como DAM (diacetilmonoxima) es usado con mucha frecuencia en bioquímica y diagnóstico clínico. Por la estructura molecular de la urea, sus métodos de análisis se dividen en directos e indirectos. Debido a que la molécula no sufre transformación previa a la reacción, el análisis por DAM es considerado el único método directo y el más adecuado y eficiente para la determinación de urea (Valdés *et al*, 1997). Este método se basa en la reacción de Fearon, donde la diacetilmonoxima en un medio ácido fuerte y con un agente oxidante forma un complejo de color rojo, que se puede seguir por UV-visible.

Se prepararon tres distintas soluciones para la realización de este método; solución de catalizadores, donde se mezcló FeCl_3 1.6 mmoles/L, tiosemicarbazida 5

mmoles/L, H₂SO₄ 1.3 M, H₃PO₄ 4 M; la solución de DAM diacetilmonoxima a una concentración de 140 mmoles/L y la solución patrón de urea con concentración de 0.04g/100mL.

Luego de esto se procedió a preparar los tubos para su lectura. Se colocó 1 mL de la solución de urea (para la curva de calibración se utilizó 1 mL de las diferentes diluciones, para el análisis de las muestras 1 mL de los sobrenadantes), después se agregó 1 mL de la solución de catalizadores y se agitó por 10 segundos con ayuda de un vórtex (Thermo), finalmente se agregó 1 mL de la solución DAM y se agitó nuevamente por 10 segundos con el mismo vórtex. Posteriormente, se taparon los tubos con canicas de vidrio y se calentaron a baño maría a 80°C por exactamente 13 minutos. Inmediatamente después se enfriaron durante 3 minutos bajo el chorro de agua y se leyó la absorbancia en un espectrofotómetro UV-Visible (CARY 100 scan, VARIAN) a 526 nm en celdas de cuarzo de 1 cm, ya que el compuesto resultante tiene su máxima absorbancia a esa longitud de onda (Negrón et al, 1986).

4.3.2. Curva de calibración

Para estandarizar la técnica e interpolar las concentraciones de las muestras por analizar se construyó una curva de calibración (Fig. 16). Se tomaron distintas alícuotas de la solución patrón de urea (con una concentración de 6.6×10^{-3} M), se aforaron a 10 mL, de estas diluciones resultaron las concentraciones que se muestran en la tabla 4. Cada uno de los puntos de la curva fueron repetidos cuatro veces obteniendo sus respectivos promedios.

Tabla 4. Concentraciones y absorbancias de la curva de calibración de urea cuantificado por el método de DAM.

Dilución (mL)	Concentración (M)	Promedio (Abs)
-	0	0
0.1	6.6×10^{-5}	0.29
0.2	1.3×10^{-4}	0.5
0.5	3.3×10^{-4}	1.15

1	6.6×10^{-4}	1.96
---	----------------------	------

4.3.3. Experimentos de adsorción

Los experimentos de adsorción se realizaron con tres diferentes arcillas, montmorillonita de sodio, kaolinita y hectorita. Se prepararon soluciones de urea 1×10^{-4} M en agua tridestilada. Se pesaron 0.5 g de arcilla y fueron colocados en tubos de centrifuga, a cada uno de los cuales se les agregó 5 mL de la solución de urea. Las muestras se homogeneizaron en un vórtex y con ayuda de un rotador multitubos (Thermo) se mantuvieron en agitación por diferentes lapsos de tiempo (15, 30, 60, 120, 1380 y 5580 min). De cada intervalo de tiempo se hicieron 10 repeticiones. Inmediatamente terminado el tiempo, las mezclas solución-arcilla fueron separadas por centrifugación de las muestras durante 60 minutos a 21,000 rpm en una centrifuga (Allegra 64R, BECKMAN COULTER).

Una vez recuperado el sobrenadante se cuantificó la urea contenida, mediante el método DAM. La pastilla que contenía la arcilla se dejó secar a temperatura ambiente y se analizó mediante FT-IR en un espectrofotómetro (Spectrum 100, PerkinElmer).

4.3.3.1. Experimentos de adsorción con cambios de pH

De los anteriores experimentos se hicieron repeticiones modificando el pH, con la intención de observar cambios en las curvas de adsorción. Se inició al pH 5.5 (natural de la solución de urea); posteriormente, la mitad de las repeticiones fueron modificadas a pH ácido por adición de una gota de HCl (pH=2) y a las restantes se les agregó una gota de NaOH para cambiar el pH a básico (pH=12). Las muestras fueron procesadas de la misma forma que en los experimentos anteriores.

4.3.3.2. Experimentos de adsorción con olivino

Además de utilizar arcillas, se llevaron a cabo experimentos de adsorción con olivino lavado previamente, dado que el grano es más grueso se utilizaron 0.3 g de mineral (en proporción con el volumen de las arcillas anteriormente empleadas) que fueron depositados en tubos de centrifuga, se añadieron 5 mL de solución de urea a la

misma concentración (1×10^{-4} M) y se mantuvieron en agitación por 15, 30, 60 y 120 minutos. Posteriormente se separaron los olivinos de la solución por decantación y el sobrenadante fue analizado por el método DAM.

4.3.4. Experimentos de irradiación con arcillas

La solución de urea utilizada en estos experimentos fue a la misma concentración que la usada en los de adsorción (1×10^{-4} M). Ésta se burbujeó con argón (gas) durante 15 minutos para desplazar todo el oxígeno que pudiera contener y así tener una atmósfera inerte.

Las arcillas (montmorillonita de sodio y kaolinita) fueron evacuadas en una línea de vacío durante 6 horas. Para estudiar el efecto de la radiación gamma, se utilizaron dos sistemas: uno homogéneo y otro heterogéneo.

❖ Sistema homogéneo

Éste sistema fue utilizado como control para observar la descomposición de la molécula orgánica sin la presencia de minerales y sólo contenía 5 mL de la solución de urea.

❖ Sistema heterogéneo

En éste se mezclaron 5 mL de solución de urea con 0.5 g de arcilla en una atmósfera libre de oxígeno, para esto se utilizó una bolsa estéril que fue llenada con argón para desplazar el aire y dentro de ella se realizó la mezcla.

Posterior a la preparación, las muestras se irradiaron en una fuente de Cobalto-60 (Gammabeam 651-PT) localizada en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM a diferentes dosis (10, 20 y 140 kGy). En el caso de las muestras con arcilla después de la irradiación se separó el sobrenadante por centrifugación a 21,000 rpm durante 60 minutos en una centrifuga (Allegra 64R, BECKMAN COULTER). En ambos casos, la urea en solución se cuantificó por el método de DAM. La pastilla formada por centrifugación fue analizada, después de secarse a temperatura ambiente, por FT-IR en un espectrómetro (Spectrum 100, PerkinElmer) en la región del infrarrojo medio.

4.2.4.1. Experimentos de Irradiación con otros minerales

Para evaluar el efecto de la radiólisis de urea en presencia de minerales que no pertenecieran al grupo de las arcillas, fueron empleados olivino, piroxeno, zeolita y cuarzo. El olivino y el piroxeno fueron lavados por el método antes descrito. La zeolita y el cuarzo dado su origen comercial, no necesitaron tratamiento previo. Se colocaron 0.3 g de mineral y se les agregó 5 mL de solución de urea burbujeada, las muestras fueron cerradas herméticamente para evitar que se les introdujera aire y fueron irradiadas a 10, 30, 50 y 70 kGy. Además de las muestras que contenían minerales también se irradiaron muestras de urea en solución a las mismas dosis para comparar la descomposición de la molécula. Después de la irradiación se separaron los sobrenadantes por decantación y se analizaron por el método de DAM, lo mismo se realizó para las muestras sin mineral.

4.3.5. Análisis de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (CG-EM)

A los sobrenadantes resultantes de los experimentos de irradiación se les realizó un análisis de CG-EM en un cromatógrafo de gases (SQ Detector, Waters) con una columna C18 de 3.5 μm y 4.6 x 75 mm, acoplado a un espectrómetro de masas. Esta técnica se aplicó para caracterizar los compuestos resultantes de la interacción de las superficies minerales con la urea, expuestas a la radiación.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de todos los experimentos realizados durante esta investigación así como la discusión de cada punto serán abordados en este capítulo.

5.1. Resultados de los experimentos de adsorción

La urea remanente en los experimentos de adsorción e irradiación fue analizada por el método de DAM, en la siguiente gráfica (Fig. 16) se muestra la curva de calibración que se realizó.

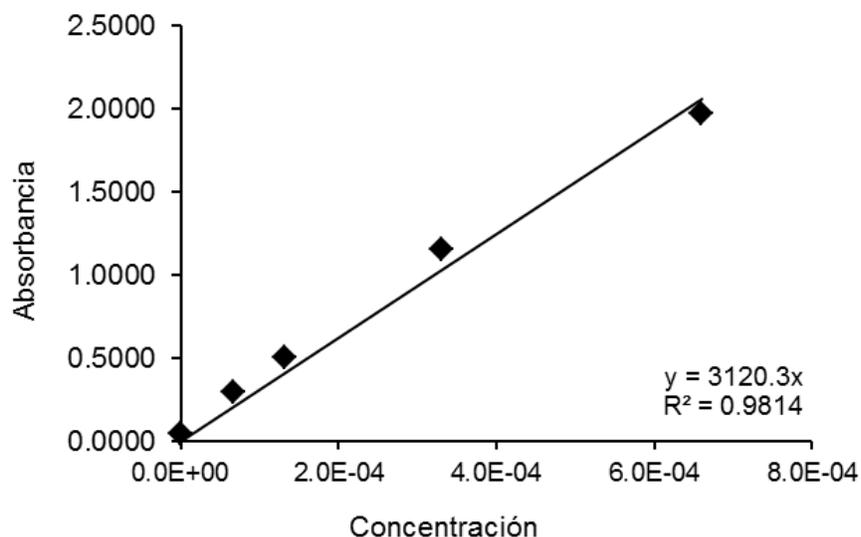


Figura 16. Curva de calibración del método DAM.

Los resultados de los experimentos de adsorción en las diferentes arcillas (montmorillonita de sodio, kaolinita y hectorita) mostraron la misma respuesta (Fig.22). A pesar de haber alargado el tiempo de contacto hasta por 23 y 93 h, la adsorción de urea en estas superficies fue nula.

Estos resultados son contrastantes con lo ya publicado por otros autores (Long *et al*, 2009), quienes afirman la alta adsorción de urea en montmorillonita. Sin embargo, en este trabajo no se hace especificación del tratamiento al cual se sometieron las muestras, solo se hace mención de simular las condiciones de un fluido intestinal. Así mismo, el tratamiento de las muestras de otros estudios (Mortland, 1966) puede hacer que se obtengan resultados diferentes o la adsorción de la molécula orgánica en las muestras usadas en la investigación puede estar determinada por otra variable en el caso de suelos naturales (Said, 1972).

Como se mencionó en el capítulo 2 existen precedentes de que superficies minerales como las arcillas son capaces de adsorber compuestos orgánicos (Cruz, Kaiser, Rouxhet, & Fripiat, 1974; Hedges & Hare, 1987), no obstante la estructura de la urea presenta una estructura resonante, lo que provoca un cambio en sus propiedades fisicoquímicas y esto pudiera explicar por que no se logra adsorber y otros compuestos con estructuras diferentes sí.

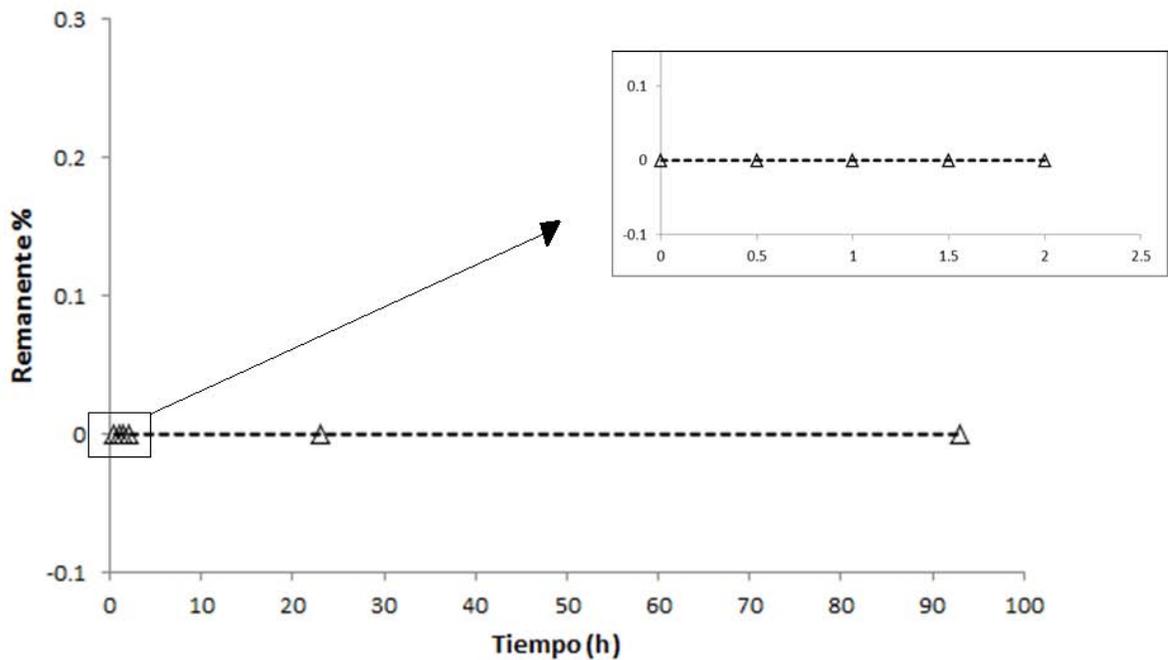


Figura 17. Resultados de los experimentos de adsorción. La gráfica no muestra adsorción de urea en la montmorillonita. La misma respuesta se observó en las diferentes superficies minerales utilizadas.

Por antecedentes de miembros del equipo de trabajo se ha observado que a pH ácido es posible la adsorción de moléculas orgánicas en arcillas como la montmorillonita de sodio. Con la finalidad de obtener una respuesta que nos indicara qué tipo de fenómeno se estaba presentando, se experimentó con cambios de pH.

Se compararon los resultados de los experimentos con un estándar de solución de urea a la misma concentración sin ningún tratamiento (Fig. 18), donde se observó que las absorbancias obtenidas tanto en pH ácido como pH básico son muy similares, sin embargo se encuentran por encima de la absorbancia del estándar, lo que indica que no hay adsorción de urea, por el contrario el método está arrojando resultados de una concentración de urea mayor a la inicial. Para evitar que esto se debiera a partículas de arcilla restantes que se pudieran estar leyendo en el espectrómetro se aumentó el tiempo de centrifugación. Aún con esta medida se siguió observando este comportamiento, quizá la centrifugación no logró eliminar las partículas más pequeñas de la arcilla. Hay que recordar que los cambios en el pH o en la fuerza iónica son capaces de modificar el comportamiento de las partículas minerales.

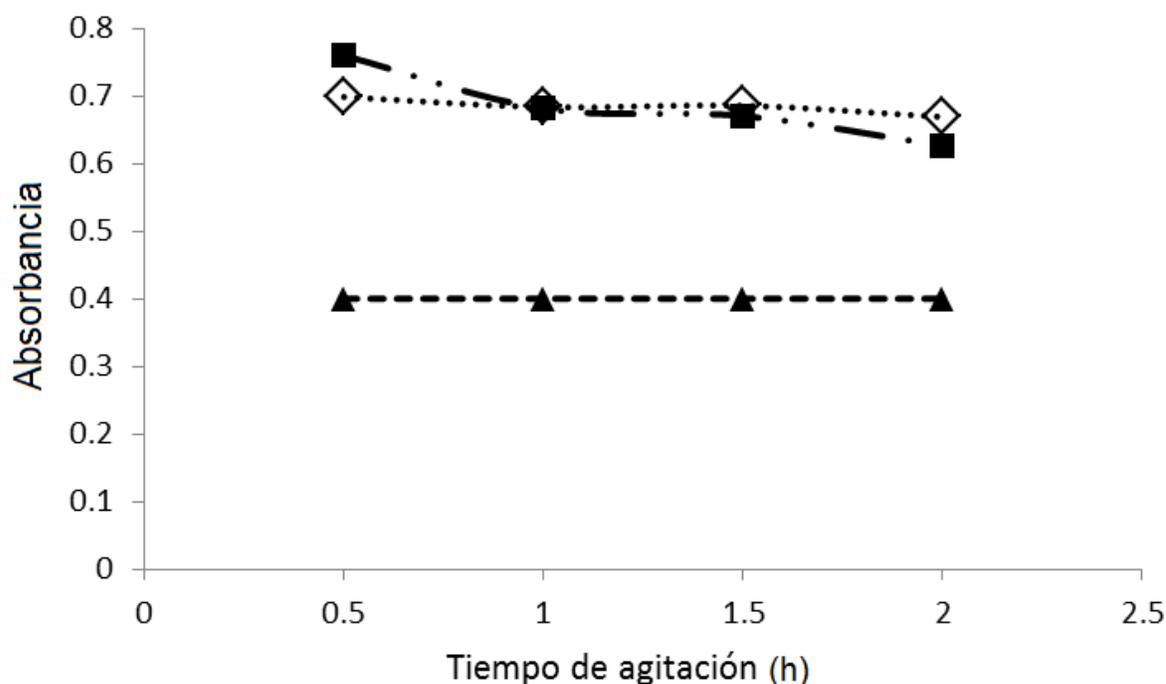


Figura 18. Resultados de los experimentos de adsorción con cambios de pH. Muestras de adsorciones tratadas a pH ácido (◇), muestras de adsorciones tratadas a pH básico (■) y

muestras de solución de urea sin tratamiento (estándar) (▲). Se muestra que las absorbancias obtenidas de los experimentos de adsorción son mayores en comparación con la muestra estándar.

Para confirmar los resultados obtenidos por el método DAM se realizó un análisis de espectroscopia de infrarrojo (Tahoun, 2014), este análisis se aplicó a las pastillas de montmorillonita secas. Los resultados obtenidos (Fig. 19) muestran el espectro de la montmorillonita en contacto con la solución de urea, presenta las bandas correspondientes al espectro de la montmorillonita, por el contrario no se observó en este mismo espectro ninguna banda similar al espectro de la molécula de urea. Es decir, con esta técnica se pudo comprobar que la urea no se está adsorbiendo en la arcilla. El espectro correspondiente a la urea concuerda con otros estudios (Piasek & Urbanski, 1962) donde se tienen caracterizadas las bandas de este compuesto, por lo cual se puede observar que las bandas si corresponden a la urea.

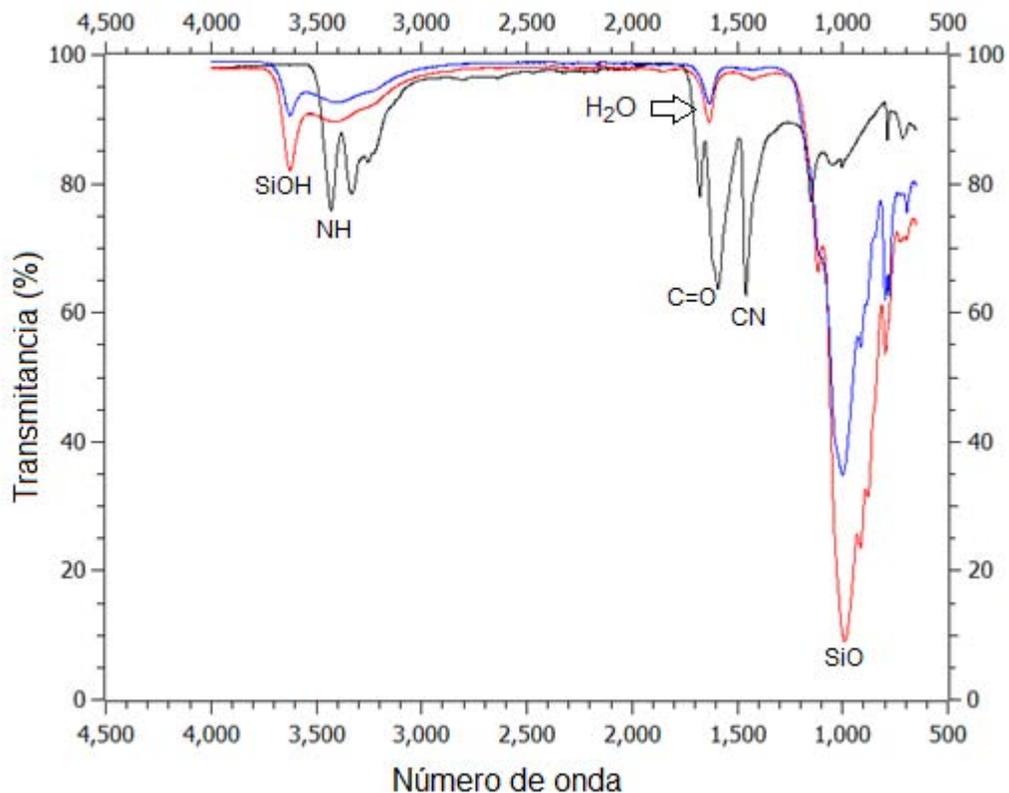


Figura 19. Espectros infrarrojos. En color negro se muestra el espectro de la urea, en color rojo el espectro de la montmorillonita y en color azul el espectro de la montmorillonita que estuvo en contacto con urea. No se observa que la urea se esté adsorbiendo en la arcilla.

5.1.1. Resultados de los experimentos de adsorción con olivino

Para probar la adsorción de urea en otra superficie mineral que no fuera una arcilla se realizaron experimentos de adsorción con olivino. Los resultados (Fig. 20) son similares a los experimentos anteriores, es decir, en esta prueba tampoco se encontró adsorción de la molécula. Para hacer una comparación de este resultado, se utilizó una muestra estándar, es decir, de solución de urea a la misma concentración (1×10^{-4} M) sin tratamiento alguno. De acuerdo con los resultados, la absorbancia obtenida de la muestra estándar es menor que las absorbancias encontradas en el experimento de adsorción en olivino. Sin embargo, a diferencia de la arcilla, el grano del olivino utilizado fue más grueso por lo tanto no es posible que esta respuesta se deba a partículas del mineral en suspensión como se supuso en el caso de los experimentos con arcillas, por consiguiente se puede sugerir que algún otro mecanismo de reacción puede estar dando respuesta positiva al método que se está utilizando.

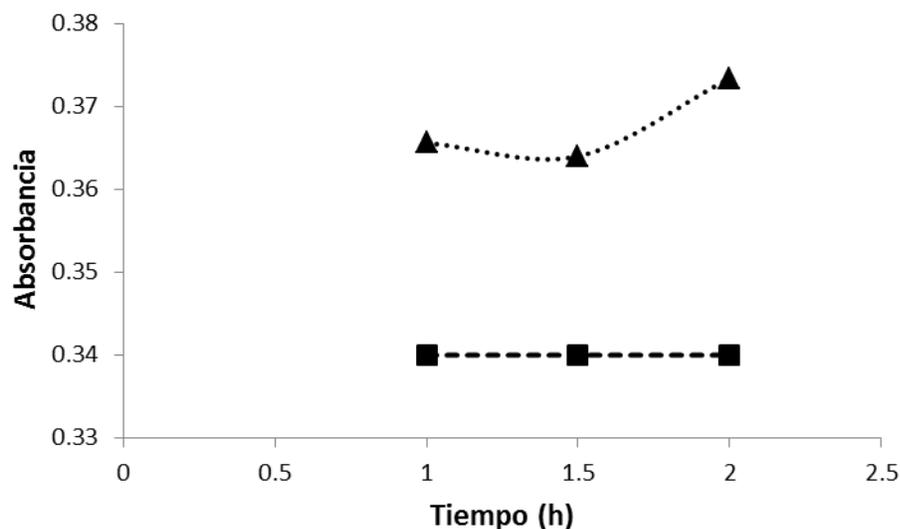


Figura 20. Resultados de los experimentos de adsorción de urea en olivino. Solución de urea y olivino ▲ y solución de urea sin tratamiento (estándar) ■.

Los resultados de los experimentos de adsorción en cuatro diferentes minerales (montmorillonita de sodio, hectorita, kaolinita y olivino) mostraron la misma respuesta, es decir la adsorción de urea es nula. Además de no encontrar adsorción se presenta una respuesta que indica que aparentemente la cantidad de urea es mayor después de realizar los experimentos de adsorción que la concentración de urea en la solución inicial; es decir, después de poner en contacto la urea con las superficies minerales, la concentración de urea aumenta. La posible respuesta a este comportamiento se abordara más adelante.

5.2. Resultados de los experimentos de irradiación

5.2.1. Resultados de los experimentos de irradiación con montmorillonita

En cuanto a los resultados de los experimentos de irradiación (Fig. 21) se observó que el sistema heterogéneo (el que contenía la solución de urea y mineral) no presenta descomposición de la molécula, a diferencia del sistema homogéneo (solución de urea) donde la urea se detectó en menor cantidad a medida que se aumentó el tiempo de irradiación. El decaimiento se puede observar a partir de los 20 kGy, lo que indica que la urea presenta alguna resistencia a la radiación a bajas dosis. De acuerdo con lo dicho anteriormente, la cantidad de urea en el sistema irradiado con el mineral no disminuye, por lo tanto se puede sugerir que la arcilla está protegiendo a la urea de la descomposición por radiación.

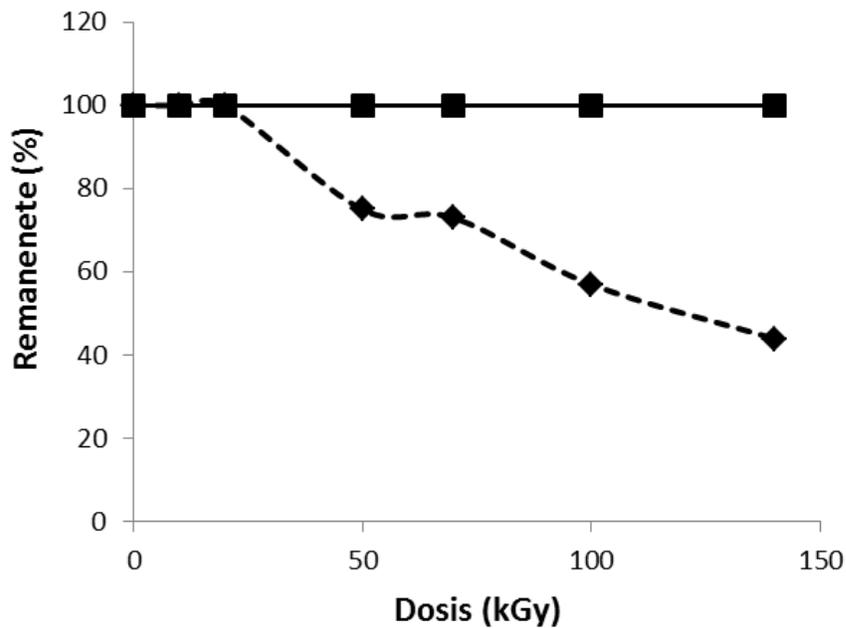


Figura 21. Resultados de los experimentos de irradiación. Muestras irradiadas de solución de urea mezclada con montmorillonita (sistema heterogéneo) (■) y muestras de solución de urea irradiadas (sistema homogéneo) (◆).

A pesar de no encontrar adsorción como lo arrojaron los análisis de espectrofotometría, se encontró en los experimentos de irradiación que las muestras que fueron mezcladas con arcilla y expuestas a radiación gamma no mostraron descomposición de la molécula de urea.

Debido a la respuesta obtenida en los experimentos de irradiación con arcillas, se probó el mismo experimento pero con minerales de tipos diferentes. En estos experimentos de igual forma que en los anteriores, se utilizó un sistema homogéneo (urea) y uno heterogéneo, donde se colocó la solución de urea y el mineral. Estos dos sistemas fueron expuestos a radiación ionizante a diferentes dosis. Como referencia, se utilizó la solución de urea a la misma concentración de todos los experimentos, sin tratamiento alguno.

En las siguientes gráficas (Fig. 22-24) se muestran los resultados obtenidos. Los tres casos señalan una respuesta similar. En las muestras sin mineral (sistema

homogéneo) se presenta una descomposición de urea, debido a que la absorbancia disminuye en razón de la dosis; a diferencia de las muestras de solución de urea mezcladas con mineral e irradiadas; en estas últimas no se muestra descomposición de la molécula orgánica. Estos resultados muestran la misma respuesta que en los descritos anteriormente (Fig. 21) donde se sugirió que la arcilla protege a la urea contra la radiación. Esto está de acuerdo con autores que describen que las arcillas son capaces de proteger compuestos orgánicos de la radiación (Luisi, 2010) si éstos están adsorbidos (Scappini *et al.*, 2004). Sin embargo, incluso si no son adsorbidos, por diferencia de cargas, pueden darse otras interacciones como las fuerzas de van der Waals, (Carneiro *et al.*, 2013) fuerzas electrostáticas o enlaces iónicos que le proporcionan mayor estabilidad a la urea evitando su descomposición.

También al comparar las absorbancias obtenidas de los sistemas heterogéneos resultaron mayores con respecto a las absorbancias de la muestra sin tratamiento, es decir el estándar. Esta respuesta puede sugerir la formación de un compuesto similar a la urea que también puede ser detectado por el método DAM, lo que se mencionó también en los resultados de los experimentos de adsorción (apartado 5.1).

5.2.2. Resultados de los experimentos de irradiación con olivino

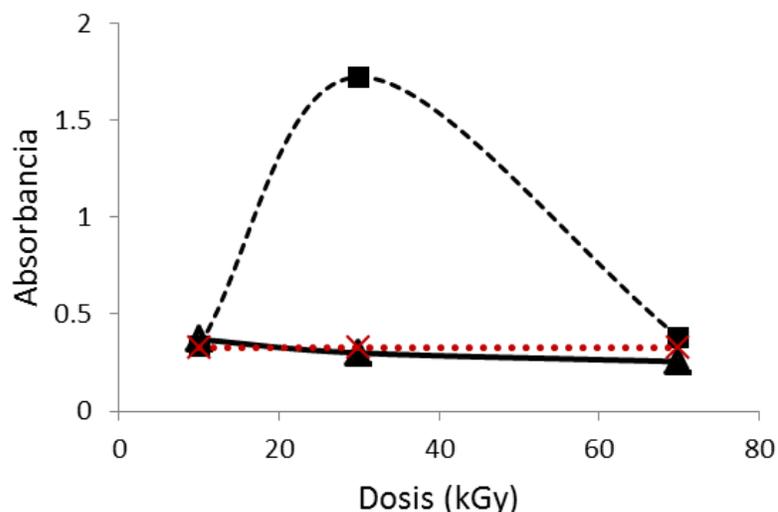


Figura 22. Resultados de los experimentos de irradiación con olivino. Sistema homogéneo (solución de urea) ▲, sistema heterogéneo (solución de urea y olivino) ■, solución de urea sin tratamiento X.

5.2.3. Resultados de los experimentos de irradiación con zeolita

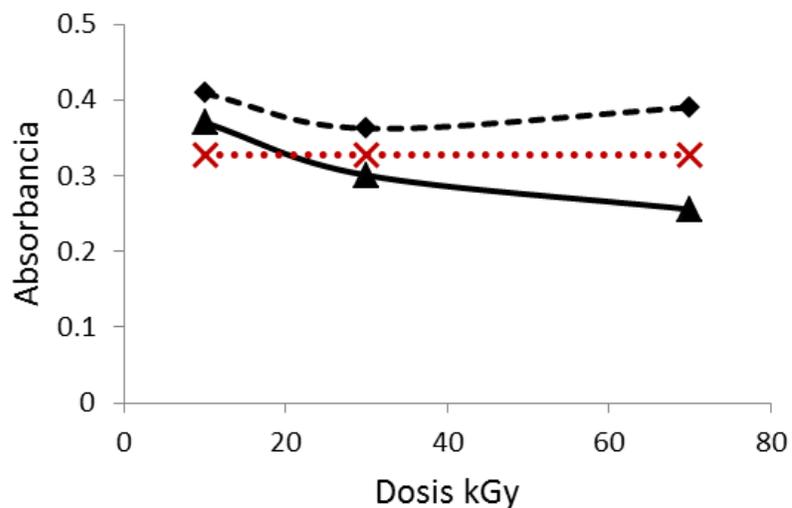


Figura 23. Resultados de los experimentos de irradiación con zeolita. Sistema homogéneo (solución de urea) (▲), sistema heterogéneo (solución de urea y zeolita) (◆) y solución de urea sin tratamiento (X).

5.2.4. Resultados de los experimentos de irradiación con piroxeno

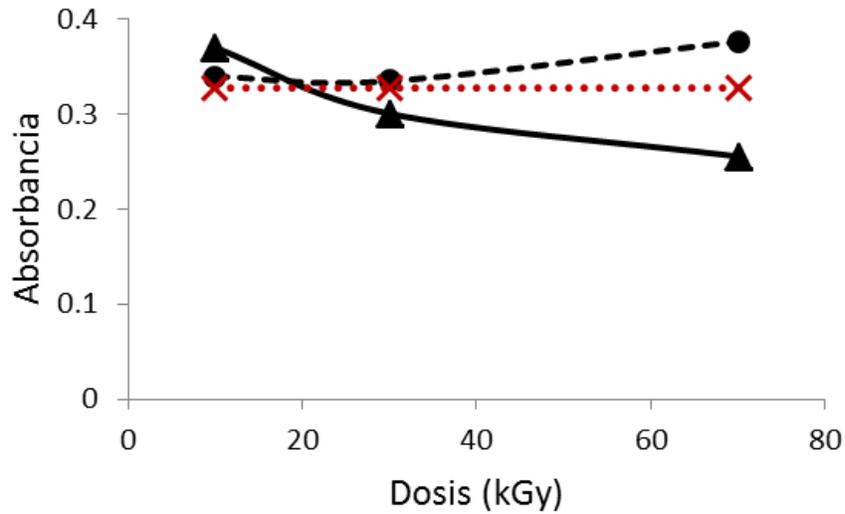


Figura 24. Experimento de irradiación con piroxeno. Sistema homogéneo (solución de urea) (▲), sistema heterogéneo (solución de urea y piroxeno) (●) y solución de urea sin tratamiento (X).

5.2.5. Resultados de los experimentos de irradiación con cuarzo

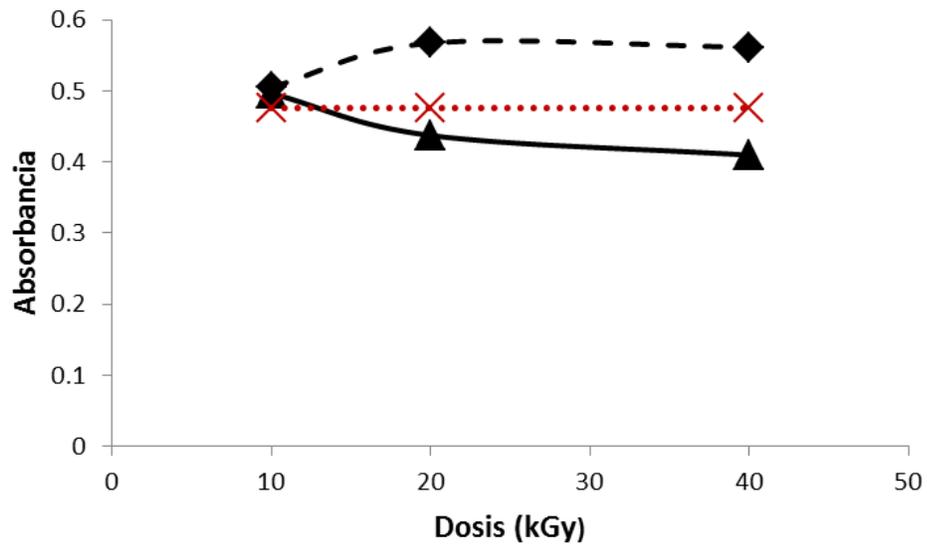


Figura 25. Experimento de irradiación con cuarzo. Sistema homogéneo (solución de urea) (▲), sistema heterogéneo (◆) y solución de urea sin tratamiento (X).

5.3. Resultados del análisis de espectrometría de masas (EM)

A partir de la respuesta de los experimentos anteriores (adsorción e irradiación) se realizó un análisis de EM del sobrenadante de las muestras. Este análisis es para determinar el compuesto que pudiera estar presente en los experimentos donde se utilizó una superficie mineral y se encontró una cantidad de urea mayor a la de la muestra estándar.

Primeramente se analizó una muestra de solución control de urea ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) como muestra blanco, donde se caracterizó a partir del análisis de masas a la urea (Fig. 26).

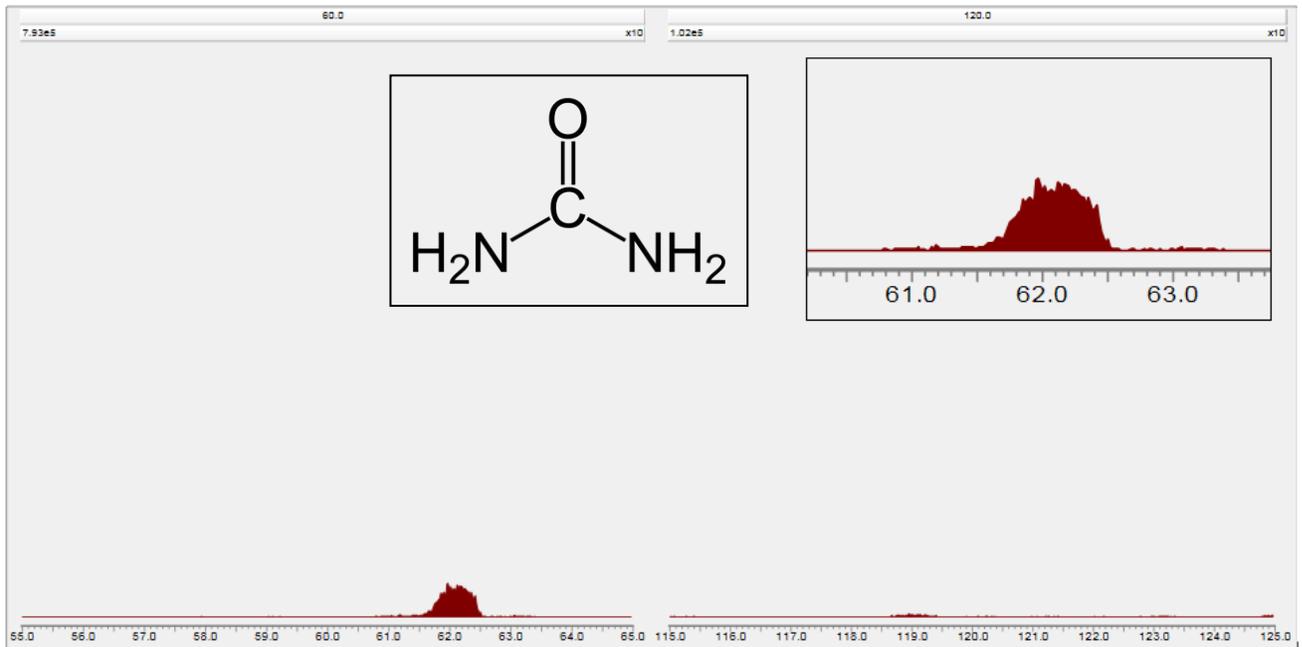


Figura 26. Análisis de espectrometría de masas de la solución estándar, se observa la masa correspondiente a la urea (P.M. 60.06 g/mol).

Posteriormente, se analizaron algunos de los sobrenadantes que resultaron de experimentos de irradiación de solución de la urea realizados con los minerales cuarzo y zeolita. En los resultados de estos análisis (Fig. 27) además de encontrar la masa de la urea se observó otro compuesto, el cual fue identificado como el dímero de urea.

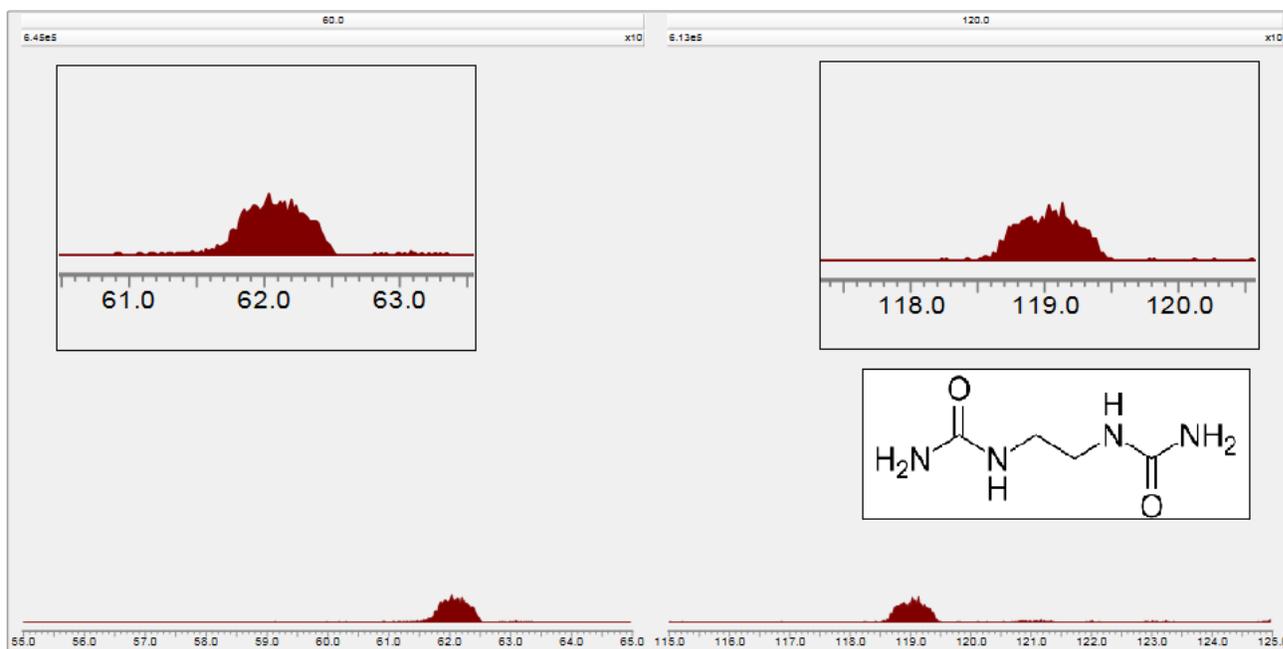


Figura 27. Analisis de espectrometría de masas de muestras de solución de urea y mineral (cuarzo y zeolita). Se observa urea y diurea.

Con base en los resultados anteriores, se puede sugerir que al ser expuesta la molécula a una fuente de energía ionizante en presencia de un mineral (en este caso silicatos) se evita la descomposición (radiólisis) de la misma y se están originando reacciones que favorecen la dimerización de la urea.

Sin embargo, como se mencionó anteriormente sólo fueron analizados los sobrenadantes de los experimentos de dos minerales. Al limpiar la columna del cromatografo posteriormente a la inyección de las muestras se observó que el dímero de urea seguía apareciendo, aún cuando se limpió la columna con varios solventes para tratar de eliminarlo; por lo tanto, no fue posible analizar muestras de los experimentos restantes para evitar dañar la columna.

Aunque solo se cuenta con estos resultados del análisis de EM, se puede inferir que en el caso de los minerales restantes también se encuentra presente la diurea ya que se manifestó una respuesta similar en los experimentos de adsorción e irradiación. En trabajos publicados con anterioridad (Ferris, 2005; Saladino *et al.*, 2009; Marshall-

Bowman *et al.*, 2010) donde también son utilizadas las superficies minerales, reportan que estas favorecen la polimerización de compuestos orgánicos, resultados que concuerdan con los encontrados en este trabajo. Además la radiación ionizante es capaz de promover reacciones que favorecen la síntesis de compuestos diferentes y más complejos, es decir la polimerización de orgánicos (Dondi *et al*, 2011). Por lo tanto, es posible que la combinación de una superficie mineral y una fuente de alta energía puedan promover la formación de compuestos orgánicos complejos a partir de moléculas pequeñas.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

La química prebiótica estudia los pasos por los cuales pudo haber surgido la vida en el escenario de la Tierra primitiva, este estudio representa un esfuerzo por contribuir a esta línea de investigación.

La urea es una molécula orgánica muy sencilla que se forma muy fácilmente en estudios de química prebiótica, en este estudio se comprobó que la técnica de la diacetilmonoxima (DAM) es útil para cuantificarla. Las técnicas de química analítica complementarias, tales como la espectroscopía IR y la cromatografía de líquidos acoplada a la espectrometría de masas resultaron también ser muy relevantes en estos estudios para corroborar los resultados preliminares. En estudios futuros se propone utilizar todas las técnicas en conjunto confirmar los resultados y para refinarlos.

Los resultados de descomposición (radiólisis) obtenidos en esta investigación sugieren que los minerales, en particular los silicatos probados, promueven la dimerización de la urea cuando ésta se expone a una fuente de energía ionizante. Este resultado es muy relevante, puesto que después de la síntesis de una molécula orgánica un paso adicional en la química prebiótica es la formación de oligómeros. Si la presencia de minerales favorece la oligomerización de moléculas sencillas, como la urea, podría sugerirse que las superficies facilitaron el proceso. Esta tesis refuerza la idea de que la interacción de las moléculas orgánicas con las superficies fue crucial para que se diera la evolución química en la Tierra.

REFERENCIAS CITADAS

- Besoain, M. E. (1970). *Curso de mineralogía de suelos* (c. d. e. e. i. t. Instituto interamericano de ciencias agrícolas de la OEA Ed.).
- Brack, A. (2006). Chapter 7.4 Clay minerals and the origin of life. In *Developments in clay science*. Elsevier 1:379-391.
- Carneiro, C. E., Machado, C. F., de Souza, I. G., Paesano, A., Di Mauro, E., da Costa, A. C. S., . . . Zaia, D. A. (2013). Modification of montmorillonite with sodium sulfide for prebiotic chemistry studies: characterization using spectroscopy methods and x-ray diffractometry. *Applied Clay Science*, 86, 18-22.
- Coelho, A. C. V., Santos, P. d. S., & Santos, H. d. S. (2007). Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, 30, 146-152. Retrieved from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000100026&nrm=iso
- Colín-García, M., Negrón-Mendoza, A., & Ramos-Bernal, S. (2009). Organics produced by irradiation of frozen and liquid HCN solutions: Implications for chemical evolution studies. *Astrobiology*, 9(3), 279-288.
- Cruz, M., Kaiser, A., Rouxhet, P., & Fripiat, J. (1974). Adsorption and transformation of HCN on the surface of copper and calcium montmorillonite. *Clays and Clay Miner.*
- Chang, R. (2007). Química. Novena edición: México: Mc Graw Hill.
- Delgado, F.S. (1976). El origen de la vida. COL-PA. Publicaciones de departamento de paleontología(30), 3-4.
- Dondi, D., Merli, D., Pretali, L., Buttafava, A., & Faucitano, A. (2011). Detailed analytical study of radiolysis products of simple organic compound as a methodological approach to investigate prebiotic chemistry-Part 1. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(3), 403-407.
- Ferris, J. P. (2005). Mineral catalysis and prebiotic synthesis: montmorillonite-catalyzed formation of RNA. *Elements*, 1(3), 145-149.
- Follmann, H., & Brownson, C. (2009). Darwin's warm little pond revisited: from molecules to the origin of life. *Naturwissenschaften*, 96(11), 1265-1292.

- Hazen, R.M. (2009). Chapter 1 Chemical evolution: an introduction. In chemical evolution II: from the origins of life to modern society. American chemical society 1025:3-13.
- Hazen, R. M., & Sverjensky, D. A. (2010). Mineral surfaces, geochemical complexities, and the origins of life. *Cold Spring Harbor perspectives in biology*, 2(5), a002162.
- Hedges, J. I., & Hare, P. (1987). Amino acid adsorption by clay minerals in distilled water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(2), 255-259.
- Johnson, G., & Raven, P. (1999). Biology 5th Edition. McGraw-Hill.
- Klein, C., & Hurlbut, C. S. (1997). *Manual de mineralogía* (Vol. 2): Reverté.
- Lehninger, A. L. (2002). *Lehninger Principios En Bioquímica*: Editorial Omega.
- Long, L.H., Zhang, Y.T., Wang, X.F., & Cao, Y.X. (2009). Montmorillonite adsorbs urea and accelerates urea excretion from the intestine. *Applied Clay Science*, 46(1), 57-62.
- Luisi, P. L. (2010). *La vida emergente. Delos orígenes químicos a la biología sintética* (C. (NF) Ed.). España.
- Marshall-Browman, K., Ohara, S., Sverjensky, D.A., Hazen, R.M., & Cleaves, H.J. (2010). Catalytic peptide hydrolysis by minerals surface: implications for prebiotic chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20), 5852-5861.
- Mortland, M. (1966). Urea complexes with montmorillonite: An infrared absorption study. *Clay Minerals*, 6(3), 143-156.
- Negrón-Mendoza, A., & Ramos-Bernal, S. (2006). La evolución molecular antes del surgimiento de la vida.
- Negrón-Mendoza, A., Chacón, B.E., Perezgasga, L. & Torres, J.L. (1986). Determinación de urea por el método de DAM. Informe técnico Q-02-89. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Nucleares, Departamento de química.
- Oró, J. (1973). El origen de la vida: Salvat Editores, Bracelona.
- Ostrooumov, M. (2007). Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, gemología y arqueometría. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica.

- Piasek, Z., & Urbanski, T. (1962). The Infrared Absorption Spectrum and Structure of Urea. *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim*, 10, 113-120.
- Remijan, A. J., Snyder, L. E., McGuire, B. A., Kuo, H.-L., Looney, L. W., Friedel, D. N., . . . Alekseev, E. (2014). Observational Results of a Multi-telescope Campaign in Search of Interstellar Urea [(NH₂)₂CO]. *The Astrophysical Journal*, 783(2), 77.
- Said, M. B. (1972). Adsorption of urea by some Sudan soils. *Plant and soil*, 36(1), 239-242.
- Saladino, R., Crespi, C., Ciciriello, F., Pino, S., Constanzo, G., & Di Mauro, E. (2009). From formamide to RNA: the roles of formamide and water in evolution of chemical information. *Research in microbiology*, 160(7), 441-448.
- Scappini, F., Casadei, F., Zamboni, R., Franchi, M., Gallori, E., & Monti, S. (2004). Protective effect of clay minerals on adsorbed nucleic acid against UV radiation: possible role in the origin of life. *International Journal of Astrobiology*, 3(01), 17-19.
- Schoonen, M., Smirnov, A., & Cohn, C. (2004). A perspective on the role of minerals in prebiotic synthesis. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 33(8), 539-551.
- Spinks, J. W. T., & Woods, R. J. (1990). An introduction to radiation chemistry.
- Tahoun, S. A. (2014). Infrared spectroscopy in research of clay mineralogy and soil chemistry: A tribute to pioneers and an extended frontier in the context of biomolecules synthesis. *Applied Clay Science*, 93, 35-37.
- Weininger, S., & Stermitz, F. (1988). *Química Orgánica*. España: Editorial Reverte.

Research article

Open Access

Abigail E. Cruz-Hernández, María Colin-García, Alejandro Heredia-Barbero, Alicia Negron-Mendoza*, Sergio Ramos-Bernal

Heterogeneous radiolysis of urea. Implications in astrobiology and prebiotic chemistry

Abstract: Urea is an organic molecule present in most living organisms. Historically, it was the first organic molecule synthesized in the laboratory. In prebiotic chemistry, urea readily forms in different laboratory simulations using different energy sources. Furthermore, the role of solid surfaces, particularly minerals, might have been crucial to increase the complexity of the organic matter which may have led to the subsequent emergence of life on Earth.

In this work, the radiolysis of urea in presence of a clay is studied to determine to what extent the mineral surfaces influence the decomposition of organics. The results indicate that urea is relatively stable to ionizing radiation in aqueous solutions and up to 20 kGy no decomposition is observed. Moreover, the presence of sodium montmorillonite, by a mechanism until now unknown, affects the radiolytic behavior and urea remains in the heterogeneous solution without a change in concentration even at very high doses (140 kGy). These results indicate that solids could have protected some organics, like urea, from degradation enabling them to remain in the environment on the primitive Earth.

Keywords: Urea, gamma radiation, chemical evolution, montmorillonite

DOI: 10.1515/chem-2015-0016
received February 28, 2014; accepted May 25, 2014.

*Corresponding author: Alicia Negron-Mendoza: Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México D.F., México, E-mail: negron@nucleares.unam.mx

Abigail E. Cruz-Hernández, Alejandro Heredia-Barbero, Sergio Ramos-Bernal: Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México D.F., México

María Colin-García: Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, D.F. C.P. 04510 México

1 Introduction

Urea is an organic molecule with a molecular formula CON_2H_4 . This compound was one of the first organic molecules obtained by synthesis in the laboratory [1]. Urea is currently present in the urine and dung of many animals because of the degradation of nucleic acids and proteins. For instance, in the majority of animals, pyrimidines are degraded to ammonia and urea, and the amino moiety of the amino acids, ingested in the form of proteins, is converted into urea; the liver of mammals is also able to synthesize it [2]. Urea is also present in fungi, as well as in the larvae of invertebrates and seeds of numerous legumes and cereals.

From the point of view of prebiotic chemistry, urea is easily formed in different experiments. For example, sparking mixtures of H_2 , H_2O , NH_3 or N_2 or CO or CH_4 and CO_2 produces urea [3,4]. In addition, the irradiation with protons [5], beta rays [6], and X rays [7] yield urea from a mixtures of gases (methane, ammonia, and water). It is also easily synthesized from the irradiation of hydrogen cyanide (HCN) in a liquid or solid state [8]. Additionally, it has been suggested that the participation of urea in different reactions could have favored the synthesis of more complex organic compounds. Regardless of this, Robertson and Miller [9] suggested that the reaction of cyanoacetaldehyde (formed by the hydrolysis of the cyanoacetylene) with urea gives the formation of cytosine, a pyrimidine base. In this latest experiment, the concentration of urea is very high, and some authors [10] have noted that these conditions are not naturally occurring.

The chemical evolution had been understood by studying the reactions that might occur in a single phase, for example in the atmosphere. Even though, in the 1950s a new idea proposed by Bernal [11] suggested that surfaces (specifically clay minerals) might have served, at the interface composed of the hydrosphere and the lithosphere, as sites for concentration and catalysis of different reactions. They also could have served as places of shelter,

© BY-NC-ND | © 2015 Abigail E. Cruz-Hernández et al., licensee De Gruyter Open.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0 License.

Authenticated
Download Date | 1/21/15 10:13 PM

where the molecules might not be degraded by the same sources that formed them. Solid surfaces perhaps could also have contributed to the self-organization of monomers. Therefore, in this work we have looked deeper in the study of the effect played by solids in the radiolysis of urea.

2 Experimental procedure

All chemicals used were of the highest purity available. The glassware was cleaned with a sulfo-nitric solution according to the procedures recommended in Radiation Chemistry [12].

The testing of some minerals (*i.e.*, olivine and sodium montmorillonite) was performed to study the adsorption of urea. The clay was obtained from the Clay Minerals Repository of the Clay Mineral Society (Missouri, U.S.A.)

2.1 Adsorption experiments

The urea solutions (5 mL, 10^{-4} mol L⁻¹) were mixed with 0.5 g of the mineral (sodium montmorillonite or olivine), the samples were stirred in a vortex and kept in agitation for 15, 30, 60 and 120 minutes. The experimental procedure with minerals was performed at different pH values: the natural pH of the urea solution (pH = 6.7), then the pH was adjusted by the addition of drops of HCl (pH = 2) or NaOH (pH = 12).

2.2 Irradiation experiments

Irradiations were carried out in a gamma source of cobalt-60, Gammabeam 651-PT (Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM) at different irradiation doses (10-140 kGy), with a dose rate of 170 Gy min⁻¹. Dose was determined by a ferrous sulfate-cupric sulfate dosimeter [12].

Two sets of samples were prepared: aqueous solutions of urea without clay (homogeneous systems) and with it (heterogeneous systems). The first set of samples consisted on 5 mL of deaerated urea (10^{-4} mol L⁻¹) that were put in glass syringes for irradiation. For heterogeneous samples, the clay (0.5 g) was evacuated during 4 h in 5 mL glass tubes with a stopcock. Five milliliters of the deaerated urea solution (10^{-4} mol L⁻¹) were added to the clay in an atmosphere bag filled with argon. The supernatant was separated by centrifugation, for 15 min at 15,000 rpm, in a Beckman Allegra centrifuge. The percentage of urea not adsorbed on the mineral was determined by spectrophotometry.

2.3 Analysis

Urea was quantified by spectrophotometry using the DAM method, which is based in the reaction of urea with diacetyl monoxime (DAM) in the presence of a catalytic solution (FeCl₃·6H₂O: thiosemicarbazide: H₂SO₄ and H₃PO₄), forming a red complex with a maximum of absorption in the visible spectra at 526 nm. To accurately quantify the concentrations of urea in the sample, calibration curves were built using this method. The calibration curves were made by triplicate. The same procedure was followed in homogeneous and heterogeneous samples (after centrifugation) to determine the percentage of remnant urea.

2.4 Modeling

The molecular structure of urea was optimized by Ground State, Hartree-Fock 3-21G(0) basis set (solvated in water). Here, preliminary results of the potential coordination of the urea to the inorganic local groups of the montmorillonite are presented. This insight aims to understand how the molecular structure of the urea changes when interacting with the mineral parts. The total energy, dipole moments and Mulliken charges were obtained with Gaussian 03 package (Gaussview) [13].

3 Results and discussion

The results show that urea can be accurately quantified by the DAM method. Fig. 1 shows the calibration curve used to make the determination. Experiments of the adsorption of urea into sodium montmorillonite and olivine showed that the adsorption in our system was nil. These results did not change by modifying the concentration of urea, which was diminished by an order of magnitude (from 1×10^{-3} to 1×10^{-4} mol L⁻¹), or by increasing the contact time. In our previous experiments we detected that a pH change toward an acidic environment favors the adsorption of certain organic molecules on the surface of the clay [14]. However, in this case, we did not notice any change in the dynamics of the molecule adsorption by changing the pH (Fig. 2). These results strongly contrast with those reported previously by other authors [15,16], who reported urea adsorption on the clay; this difference can probably be attributed to the experimental conditions and the determination method. The DAM method is very sensitive at low urea concentrations such as ours (10^{-4} mol L⁻¹). Other studies claim that urea is readily

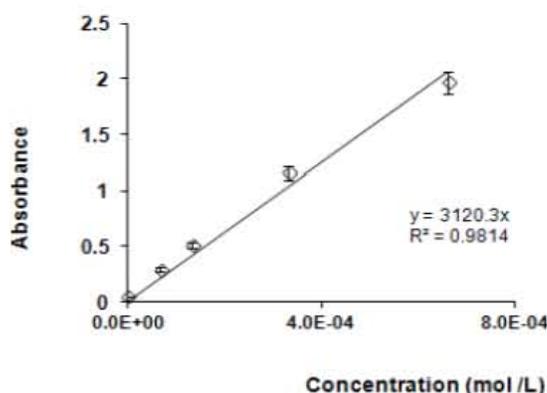


Figure 1: Calibration curve for urea with the DAM method.

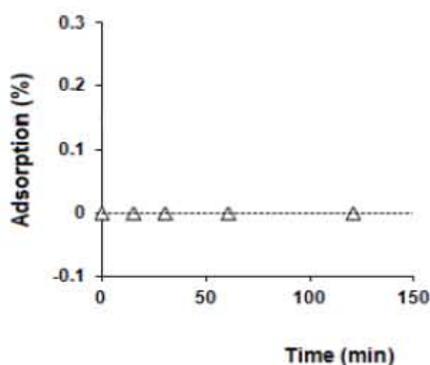


Figure 2: Adsorption curve of the urea onto sodium montmorillonite 10^{-4} mol L $^{-1}$, pH=2). There is no adsorption of the organic molecule to the clay.

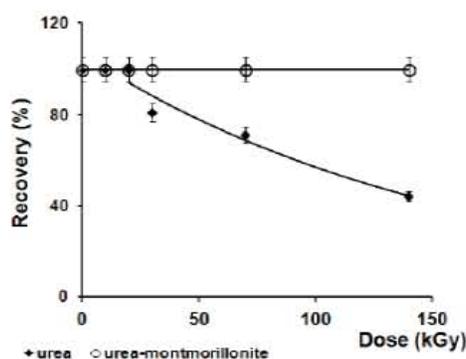


Figure 3: Urea decomposition as a function of dose. Legend: aqueous solutions of urea 10^{-4} mol L $^{-1}$ (●), urea (10^{-4} mol L $^{-1}$) and sodium montmorillonite in heterogeneous samples (○).

absorbed by soils [17]. Nevertheless, soils are naturally complex, and the diversity of minerals present in a soil sample can be crucial in the differential adsorption of urea.

The decomposition of the aqueous solution of urea as a function of the irradiation dose is shown in Fig. 3. The aqueous solution of urea presented a relative stability under irradiation, and it was observed that at doses below 50 kGy the decomposition was low, but above that dose strength the decomposition increased rapidly. These decomposition results are consistent with previously published studies, where radiolysis of aqueous solutions of urea (0.05 mol L $^{-1}$) was carried out [18]. The solutions of urea show a good response to ionizing radiation, and this behavior must be studied in depth due to the potential use of the molecule as a retrospective dosimeter. Since, dosimetry needs a joined-up approach and new methods development [19], the use of organics like urea is very promising.

In the experiments in heterogeneous systems, the presence of montmorillonite modified the behavior of urea, and the decomposition was very low. It has been previously demonstrated that at those irradiation doses montmorillonite does not suffer an alteration in its lattice [20]. In these experiments, the clay protects the organic molecule from the action of radiation, through a yet unidentified mechanism. Nonetheless, our preliminary theoretical results (total energy, dipole moments and Mulliken charges) are in agreement with the experimental studies, which show an important decrease in the energy when urea interacts with silicate and sodium groups (Table 1 and Fig. 4). A more detailed analysis will be performed since the urea molecular structure is modified in terms of the parameters related to the dipole moment when interacting with the sodium ion. Current experiments of irradiation with other solid surfaces (olivine, pyroxene and attapulgite) show the same results and no decomposition of urea was detected.

4 Conclusions

In the context of prebiotic chemistry, the synthesis of compounds that could serve as raw material for further reactions is very important. The synthesis of compounds of biological importance is just as important as their stability in the prebiotic scenario, as well as the existence of protection mechanisms that helped the already formed molecules to protect against decomposition. This work indicates that clay minerals might contribute to shelter

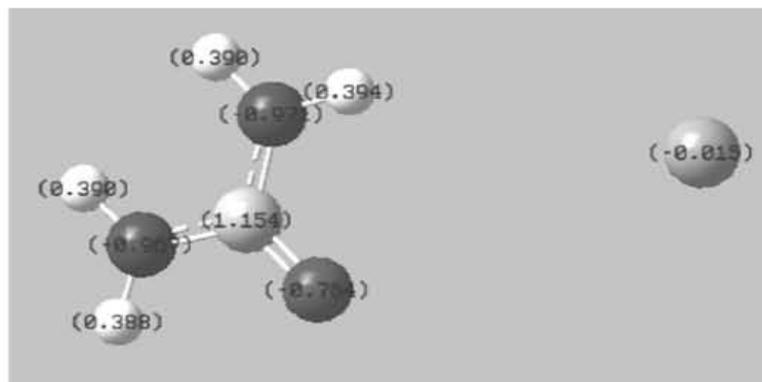


Figure 4: Local molecular charges in urea change when interacting with the clay (Mulliken charges).

Table 1: Simulated molecular features change of urea through non-covalent interactions with the silicate and cation from the clay.

Molecule	Energy (Hartrees)	Dipole moment (Debye D)	Convergence
Urea	-222.75	5.96	Yes
Silicate	-289.69	0.00	Yes
Na+	-160.40	0.00	Yes
Urea to Silicate	-512.45	5.94	No
Urea to Na+	-383.60	4.36	No
Na+ to Silicate	-450.50	3.75	No

certain organic molecules, in this case urea, from decomposition. Results indicate that although urea is not adsorbed on sodium montmorillonite, the presence of the solid affects the stability of the organic molecule, probably by lowering the total energy of the system. The type of reactions that involve a solid could be very important as protection mechanisms or catalysis of reactions from the point of view of chemical evolution. The results showed the protective role of the clay against ionizing radiation. This is a distinct advantage, since the molecules that were formed by ultraviolet light, ionizing radiation, or electric discharges had to survive in order to interact with each other to form more complex molecules.

Clay minerals might have played an important role in the early stages of the Earth. They are considered the most likely inorganic materials to have promoted organic reactions at the interface of the hydrosphere and lithosphere. The relevance of clay minerals in the emergence of the origin of life is due to their ancient origin, their wide distribution and especially their physico-chemical properties. Clays are known to have a high affinity for organic compounds. Bernal [11]

suggested that: a) clays act as concentrators of biological precursor molecules; b) in the clays, polymerization to macromolecules was possible; c) clays might protect these molecules from high-energy radiation, as in the case with urea exposed to gamma radiation in our experiments.

References

- [1] Wöhler F., *Annalen der Physik und Chemie*, 1828, 12, 253 (in German)
- [2] Lehninger A.L., *Bioquímica. Las bases moleculares de la estructura y función celular*, Ediciones Omega, Barcelona, 1994 (in Spanish)
- [3] Miller S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 2351
- [4] Schlesinger G., Miller S.L., *J. Molec. Evol.*, 1983, 19, 383
- [5] Berger R., *Proceed. Nat. Acad. Sci. USA*, 1961, 47, 1434
- [6] Palm C., Calvin M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 2115
- [7] Dose K., Risi S., *Biochemie, Biophysik, Biologie*, 1968, 23b, 581
- [8] Colln-García M., Negrón-Mendoza A., Ramos-Bernal S., *Astrobiology*, 2009, 9, 279
- [9] Robertson M.P., Miller S.L., *Nature*, 1995, 375, 772
- [10] Orgel L., *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 2002, 32, 279
- [11] Bernal J.D., *The physical bases of life*, Routledge and Keegan Paul, London, 1951
- [12] Draganic I.G., Draganic Z.D., *The radiation chemistry of water*, Academic Press, New York, 1971
- [13] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., et al., *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA, 2003
- [14] Guzmán A., Negrón-Mendoza A., Ramos-Bernal S., *Cell. Molec. Biology (Noisy-le-Grand, France)*, 2002, 48, 525
- [15] Mortland M., *Clay Minerals*, 1966, 6, 143
- [16] Long L.H., Zhang Y.T., Wang X.F., Cao Y.X., *Applied Clay Science*, 2009, 46, 57
- [17] Said M.B., *Plant and soil*, 1972, 36, 239
- [18] Navarro-Gonzalez R., Negrón-Mendoza A., Chacón E., *Origins of life and Evolution of the Biosphere*, 1989, 19, 109

- [19] Ainsbury E.A., Bakhanova E., Barquinero J.F., Brai M., Chumak V., Correcher V., et al., *Radiation protection dosimetry*, 2011, 147, 573
- [20] Eissa N.A., Sheta N.H., Meligy W.M.E., Sallam H.A., *Hyperfine Interact*, 1994, 91, 783