



Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencias de la Tierra
Instituto de Geología

Estudios de sorción y estabilidad de componentes de ácidos nucleicos en ambientes primitivos: Relevancia en Química Prebiótica

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A

SAÚL ALBERTO VILLAFANE BARAJAS

**DIRECTOR DE TESIS:
Dra. María Colín García**

Posgrado en Ciencias de la Tierra

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. Agosto 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco

Reconocimientos

Al Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra por todo el apoyo y la oportunidad de seguir estudiando.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posgrado y la beca de estancia de investigación otorgada.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT (IA203217) por el apoyo otorgado para realizar parte de esta investigación.

Al Instituto de Ciencias Nucleares y al Laboratorio de Evolución Química y Radioquímica por tantas oportunidades y apoyo.

Al Laboratorio de Química Prebiótica, UEL, por darme la oportunidad de cruzar fronteras.

Agradecimientos y dedicatoria

“Nothing is too wonderful to be true, if it be consistent with the laws of nature and in such things as these, experiment is the best test of such consistency”

Michael Faraday

A ustedes, Coco, Checo, Gis y Alo. Gracias por estar en todo momento y ser mi motor. A mi segunda familia, y todos mis amigos, con los que he pasado grandes momentos y agradezco a la vida haber coincidido en la misma.

En especial a la Dra María Colín-García y Alicia Negrón-Mendoza, por ser más que mis tutoras en esta etapa, por estar en todo momento, por motivarme a superarme y por permitirme hacer lo que más me gusta.

Al laboratorio de Evolución Química, a mis amigos y colegas, a mis profesores y todo los que me enseñaron a crecer como persona y estudiante en esta nueva etapa.

A todo al laboratorio de Química Prebiótica, UEL, y en especial al Dr. Dimas Zaia, João y Rodrigo, por abrirme la puertas a nueva investigación y hacerme sentir como en casa.

A la Dra. María Colín-García, la Dra. Alicia Negrón-Mendoza y el Dr. Arturo Becerra Bracho por ser parte de mi comité de evaluación en estos dos años.

A la Dra. Colín, Dr. Becerra, Dr. Heredia, Dr. Villalobos y Dr. Zaia, por aceptar ser parte de mi jurado, por sus más que atinados comentarios, correcciones, tiempo, dedicación y por ayudarme a mejorar este trabajo en todos los aspectos.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco

Contenido

Resumen	I
Summary	II

Capítulo I

Introducción General.....	1
Evolución química y química prebiótica.....	2
Ambientes primitivos	3
Síntesis prebiótica de componentes de ácidos nucleicos.....	5
Estabilidad	8
Minerales.....	9
Sorción.....	10
Sorción diferencial	10
Arcillas	11
Planteamiento del problema	13
Objetivos	14
Objetivo general.....	14
Objetivos particulares	14
Referencias citadas en el capítulo	15

Capítulo II

Efecto de la salinidad en el proceso de sorción.....	19
Introducción	19
Origen del agua en la Tierra	20
Salinidad.....	20
Condritas	21

Condritas carbonáceas.....	21
Análogo de agua oceánica 4.0 Ga	22
Procedimiento experimental	25
Materiales	25
Determinación pH_{pzc} de los minerales	25
Agua de mar 4.0 Ga	26
Absorciones	26
Isotermas	27
Modelos de isotermas	28
Métodos espectrométricos UV	30
Métodos espectrométricos IR	31
Análisis estadístico	31
Difracción de rayos X	31
Simulaciones computacionales	32
Resultados y discusión	32
Sorpciones	32
Sorpciones en Na-Montmorillonita	36
Isotermas	40
Espectrometría IR	46
Modelación molecular	51
Difracción de Rayos X	55
Comentarios finales	60
Referencias citadas en el capítulo	61

Capítulo III

Termólisis de compuestos de ácidos nucleicos	64
Introducción	64
Manantiales hidrotermales	65
Black Smokers	65
White Smokers	66
Minerales en manantiales hidrotermales	67

Manantiales hidrotermales y evolución química	68
Síntesis de moléculas orgánicas complejas.....	69
Estabilidad de moléculas orgánicas	69
Concentración	70
Procedimiento experimental	72
Materiales	72
Absorciones	72
Métodos analíticos	74
Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)	74
Resultados y discusión	75
Termólisis de adenina sin mineral	75
Termólisis de adenosina y 5'AMP	77
Termólisis en presencia de Na-montmorillonita	78
Comentarios finales	82
Referencias citadas en el capítulo	84
Capítulo IV	
Conclusiones generales	87
Anexo	
Abstract de Artículo que será enviado a la revista "Origins of life and evolution of the biospheres"	89

Índice de Figuras

Figura 1. Representación de los parámetros esenciales en la Tierra que desembocaron en el origen de la vida	5
Figura 2. Estructura química de la adenina, adenosina y 5'AMP.	6
Figura 3. Hidrólisis de adenosina en adenina y ribosa	8
Figura 4. Estructura de la montmorillonita	13
Figura 5. Meteorita Tagish Lake	23
Figura 6. Relación del PZC con la carga eléctrica en la superficie mineral	36
Figura 7. Isotermas de adsorción	43
Figura 8. Espectros de IR	51
Figura 9. Evolución de la energía total producto de la interacción entre la adenina y silicatos ..	53
Figura 10. Simulaciones de dinámica molecular en campo de fuerza MM ⁺ realizadas en el software HyperChem Version 8.0®	54
Figura 11. Difractogramas de las muestras de adenosina absorbida en agua destilada y agua de mar	56
Figura 12. Gráfica de FWHM vs. distancia interplanar de los agregados orientados	58
Figura 13. Gráfica de FWHM vs. distancia interplanar de los agregados orientados de las muestras glicoladas	59
Figura 14. Manantiales hidrotermales	66
Figura 15. Diagrama del procedimiento experimental realizado durante la termólisis	73
Figura 16. Cinética de descomposición de la adenina a 100°C	76
Figura 17. Cromatograma de las muestras tratadas de adenina	76
Figura 18. Cromatograma de las muestras tratadas de adenosina	78
Figura 19. Cinética de descomposición del 5'AMP a 100°C	79
Figura 20. Desorción de adenina de las muestras de arcillas calentadas	81
Figura 21. Cromatograma de las muestras tratadas de 5'AMP	81
Figura 22. Desorción de 5'AMP de las muestras de arcillas calentadas	83

Índice de Tablas

Tabla 1. Ambientes donde pudo ocurrir la síntesis abiótica de compuestos orgánicos en la Tierra primitiva.....	4
Tabla 2. Experimentos de síntesis prebiótica de compuestos de ácidos nucleicos.....	7
Tabla 3. Clasificación de condritas carbonáceas de acuerdo a su contenido de carbono y agua. 22	
Tabla 4. Comparación de la cantidad de solutos inorgánicos presentes en la meteorita Tagish Lake y Allende	23
Tabla 5. Diseño experimental en que se muestran las diferentes disoluciones usadas para preparar las muestras	27
Tabla 6. Valores del parámetro R_L	29
Tabla 7. Formas linealizadas de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.....	30
Tabla 8. Resultados de experimentos de sorción en distintos minerales.....	34
Tabla 9. Valores experimentales de los PZC de los minerales utilizados.....	35
Tabla 10. Valores de constantes de disociación de la adenina, adenosina y 5'AMP	35
Tabla 11. Cantidad en $\mu\text{g}/\text{mg}$ de adenina, adenosina y 5'AMP absorbida en Na-Montmorillonita en agua destilada y agua de Mar 4.0 Ga	36
Tabla 12. Parámetros de <i>Langmuir</i> calculados para los compuestos orgánicos absorbidos en Na ⁺ Montmorillonita	44
Tabla 13. Parámetros de <i>Freundlich</i> calculados para los compuestos orgánicos absorbidos en Na ⁺ Montmorillonita	44
Tabla 14. Valores experimentales y teóricos de la bandas de absorción en IR de los compuestos orgánicos empleados.....	49
Tabla 15. Minerales presentes en ambientes hidrotermales.	68
Tabla 16. Tiempos de retención en HPLC de los compuestos orgánicos empleados.	74

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco

Resumen

El primer paso para alcanzar la complejidad química necesaria para la vida radica en la capacidad de sorber y concentrar moléculas orgánicas. Sin embargo, la diversidad de variables geoquímicas que pudieron estar involucradas en este tipo de procesos en la Tierra primitiva, exige conjuntar parámetros, que pueden favorecer o no las interacciones “orgánico-mineral”. Una de las variables críticas en los ambientes primitivos debió ser la composición y concentración de sales de los océanos primitivos. Esta variable debió interferir fuertemente en los procesos de sorción de las moléculas orgánicas. Del mismo modo, para entender el destino de la materia orgánica en estos ambientes, es necesario determinar la estabilidad de las moléculas orgánicas una vez sorbidas y cuando son expuestas a otras fuentes de energía, evaluando el papel que los minerales pudieron haber jugado en escenarios prebióticos.

En este trabajo, se estudiaron dos procesos relevantes en química prebiótica: sorción y estabilidad de moléculas orgánicas. Por un lado, se estudió la sorción de adenina, adenosina y 5'AMP en montmorillonita utilizando un modelo de "océano primitivo (4.0 Ga)" con un enfoque tanto experimental como computacional. Los resultados indican que las sales disueltas afectan la sorción de las moléculas orgánicas; el tamaño y la estructura de cada molécula orgánica influyen también en la sorción. Los patrones de difracción de rayos X mostraron que las sales disueltas ocupan el canal de la arcilla y por lo tanto compiten con las moléculas orgánicas por los sitios disponibles en ella. Los modelos de isotermas mostraron que la capacidad de adsorción se ve claramente afectada por las sales disueltas en términos termodinámicos. Asimismo, los modelos de dinámica molecular sugieren que las sales están involucradas en la formación de complejos, y por tanto reducen la sorción.

Por otro lado, los experimentos de termólisis sugieren que las arcillas además de ser un importante agente concentrador de moléculas orgánicas, realmente pueden favorecer la protección de las mismas. Las simulaciones experimentales de ambientes hidrotermales muestran que a 100°C y tiempos de exposición de hasta ≈750 h, la adenina adsorbida no se descompone considerablemente. Sin embargo, la adenosina y 5'AMP, son moléculas más lábiles, y en consecuencia, se descomponen rápidamente. En general, las arcillas pueden actuar como agentes concentradores y protectores, sin embargo, esto depende en gran medida de la molécula con la que interaccionen.

Esta investigación demostró que el proceso de sorción podría verse afectado cuando se usan disoluciones con una alta concentración de sales, ya que los iones y las moléculas orgánicas pueden competir por los sitios disponibles de las superficies inorgánicas. De la misma manera, respalda la hipótesis que considera a los minerales como agentes concentradores y protectores de moléculas orgánicas, lo cual podría favorecer la estabilidad de estas moléculas en entornos primitivos (e.g. manantiales hidrotermales).

Palabras clave: adenina • adenosina • 5'AMP • minerales • sorción • estabilidad • química prebiótica

Summary

The first step in achieving the chemical complexity necessary for life lies in the ability to sorb and to concentrate organic molecules. However, the diversity of geochemical variables that could have been involved in this type of processes in the primitive Earth requires a conjunction of parameters, which may or may not favor "organic-mineral" interactions. One of the critical variables in primitive environments must have been the composition and concentration of salts on primitive oceans. This variable must strongly interfere in the sorption processes of the organic molecules. Likewise, in order to understand the fate of organic matter in these environments, it is necessary to determine the stability of the organic molecules once they are absorbed, when they are exposed to other energy sources, evaluating the role that minerals could have played in prebiotic scenarios.

In this work, two relevant processes for prebiotic chemistry were studied: sorption and stability. On the one hand, the sorption of adenine, adenosine and 5'AMP in montmorillonite was studied using a "primitive ocean" (4.0 Ga) model, with both experimental as well as computational approach. The results suggest that dissolved salts affect the sorption of organics; the size and structure of each organic molecule also influence the process. X-ray diffraction patterns showed that dissolved salts stay in the interlamellar channel and therefore compete with organic molecules for available sites. The models of molecular dynamics suggest that salts are involved in the formation of complexes, and therefore reduce the adsorption.

On the other hand, the thermolysis experiments suggest that clays, besides being important as concentrating agents of molecules, can actually favor the protection of organics. Experimental simulations of hydrothermal environments show that at 100 ° C and exposure times up to ≈ 750 h, adsorbed adenine does not decompose. However, adenosine and 5'AMP, more labile molecules that do not interact strongly with the mineral, decompose rapidly. In general terms, clays act as concentrating and protecting agents, however, this ability strongly depends on the molecule they interact with.

This research demonstrated that the sorption process can be affected when using solutions with high concentration of salts, since the ions and the organic molecules compete for the available sites in the inorganic surfaces. In the same way, it supports the hypotheses that consider minerals as concentrating agents and protectors of organic molecules, which could have favored the stability of these molecules in primitive environments.

Key words: adenine • adenosine • 5'AMP • minerals • sorption • decomposition • prebiotic chemistry

Capítulo I

Introducción general

...Ere Time began, from flaming Chaos hurl'd
Rose the bright spheres, which form the circling world;
Earths from each sun with quick explosions burst,
And second planets issued from the first.
Then, whilst the sea at their coeval birth,
Surge over surge, involv'd the shoreless earth;
Nurs'd by warm sun-beams in primeval caves
Organic Life began beneath the waves.

"First heat from chemic dissolution springs,
And gives to matter its eccentric wings:
With strong repulsion parts the exploding mass,
Melts into lymph, or kindles into gas.
attraction next, as earth or air subsides,
The ponderous atoms from the light divides,
Approaching parts with quick embrace combines,
Swells into spheres, and lengthens into lines.
Last, as fine goads the gluten-threads excite,
Cords grapple cords, and webs with webs unite;
And quick contraction with ethereal flame
Lights into life the fibre-woven frame. --
Hence without parent by spontaneous birth
Rise the first specks of animated earth;
From Nature's womb the plant or insect swims,
And buds or breathes, with microscopic limbs...

Erasmus Darwin, The Temple of Nature 1803

Evolución química y química prebiótica

Casi cien años antes de que Charles Darwin enviara su famosa carta a Joseph Hooker sobre sus ideas acerca del origen de la vida¹, Erasmus Darwin, abuelo de Charles Darwin, publicó el primer volumen de *Zoonomia* (Darwin, 1794). En este volumen, Erasmus Darwin describía sus ideas acerca del origen y evolución de la vida, que después de su muerte serían publicadas en su poema *The Temple of Nature* (Darwin, 1803). Si bien el pensamiento teológico y la generación espontánea aún estaban presentes en sus escritos, sus ideas sobre el surgimiento de una «vida orgánica» a partir de medios físico-químicos en ambientes acuosos, así como la posibilidad de que los organismos tuvieran un origen común, fueron un parteaguas en el área de evolución química.

La «evolución química», tal como Melvin Calvin la denominó, es “*El periodo después de la formación de la Tierra, pero antes de la aparición de los sistemas que podríamos llamar «vida», en el cual se formaron sustancias químicas de distintos grados de complejidad sobre la superficie de la Tierra*”² (Calvin, 1955). Para el momento en que se acuñó este término, muchos científicos ya habían considerado que era posible recrear en los laboratorios las condiciones físico-químicas que llevaron al surgimiento de la «vida». Particularmente, a finales del siglo XIX, el mexicano Alfonso Luis Herrera, principal promotor del darwinismo en nuestro país, dedicó más de 50 años de su vida en el desarrollo de una teoría acerca del origen materialista de las estructuras celulares, la cual denominó «Plasmogenia»³ (Cleaves et al., 2014).

¹...It is often said that all the conditions for the first production of a living organism are now present which could ever have been present. But If (and oh what a big if) we could conceive in some warm little pond with all sorts of ammonia and phosphoric salts, light, heat, electricity etc. present, that a protein compound was chemically formed, ready to undergo still more complex changes at the present such matter would be instantly devoured, which would not have been the case before living creatures were formed... (Jim Secord, <http://www.darwinproject.ac.uk/>)

²—“The next period that we can characterize after the earth’s formation is the time for the formation of chemical of various degrees of complexity upon the surface of the Earth, but before the appearance of systems that we could call living – “chemical evolution”- (Calvin, 1955).

Años más tarde, A. I. Oparin (Oparin, 1924)⁴ y J. B. S. Haldane (Haldane, 1929)⁵ desarrollaron por separado, una hipótesis que asumía la necesidad de una síntesis abundante de compuestos orgánicos en la Tierra primitiva, y que era fundamental para el surgimiento de la vida (Fry, 2000). De igual manera, el mismo Calvin y colaboradores (Garrison *et al.*, 1951), y notablemente Stanley Miller (Miller, 1953), habían pasado de la especulación, al inherente uso del método científico en el área, desarrollando los primeros experimentos de química prebiótica. Si bien, el término química prebiótica es muy «laxo», se puede definir como el estudio experimental de la síntesis abiótica y destino de los compuestos orgánicos que habrían sido necesarios para el origen de la vida en condiciones de ambientes primitivos (Cleaves, 2012).

A partir de entonces, si bien se ha alcanzado un gran avance en el entendimiento de los procesos involucrados en el origen de los «bloques de construcción de la vida», todo parece indicar que el fenómeno llamado «vida» es más que la suma de las partes. Entender bajo qué condiciones pudieron desarrollarse los procesos o mecanismos que favorecieron la complejidad química en las primeras etapas de la Tierra es el primer paso para dilucidar la emergencia de los primeros organismos, y es el objetivo de este trabajo.

³ Plasmogenia (*plasma*, forma moldeada o protoplasma, y *genea*, generación). Herrera (1932) -“La Plasmogenia...nueva ciencia del origen de la vida... es una ciencia experimental que tiene por objeto estudiar el origen del protoplasma, así como la Cosmogonía... la química orgánica o de los compuestos del carbono, la sintética o de su preparación artificial...”-

⁴ Oparin (1924) consideraba un origen de la vida a partir de una atmósfera reducida (e.g. CH₄ y NH₃), donde la síntesis de compuestos orgánicos (*primordial soup*) llevó a una «evolución química». La evolución de la complejidad molecular a partir de hidrocarburos hasta compuestos similares a proteínas que se agregarían para formar coloides, «coacervados», llevó a la formación de los primeros microbios heterotróficos.

⁵ La propuesta de Haldane (1929) consideraba un escenario primitivo con una atmósfera de CO₂ y NH₃ y un mar primitivo. La incidencia de rayos ultravioletas sobre una disolución química compleja (*hot dilute soup*) daría paso a la evolución de lo mineral hasta moléculas orgánicas complejas, es decir, los primeros genes (*i.e.* moléculas capaz de reproducirse).

Ambientes primitivos

Existen al menos tres condiciones fundamentales para que cualquier ambiente primitivo pueda ser considerado primitivo: **I)** agua líquida **II)** disponibilidad de materia orgánica (*i.e.* moléculas compuestas de C, H, N, O, P, S, Fe, Mg) y **III)** disponibilidad de fuentes de energía (Jortner, 2006).

De manera general, hay tres hipótesis para explicar el origen de las moléculas prebióticas que pudieron ser partícipes en el proceso de evolución química: **I)** las moléculas se formaron a partir de una mezcla de gases en la interfase océano-atmósfera, **II)** las moléculas orgánicas que fueron resultado de reacciones de síntesis en manantiales hidrotermales y/o **III)** las moléculas tienen un origen exógeno (meteoritas, cometas y/o polvo interplanetario) (Orgel, 1998) (Tabla I). Sin embargo, otras hipótesis como lo son los ciclos de hidratación y deshidratación en lagunas someras (Lathe, 2004), también pudieron ser una fuente importante de compuestos orgánicos durante la Tierra primitiva.

Desde que se iniciaron los trabajos pioneros de Calvin y colaboradores (Garrison *et al.*, 1951) y Stanley Miller (Miller, 1953), los experimentos de química prebiótica se han transformado en un problema multidisciplinario en el que es necesario considerar modelos de laboratorio más complejos. Hazen y Sverjensky (2010) señalan que existen al menos cinco parámetros en la Tierra primitiva que tuvieron un papel crucial para que ocurriera el surgimiento de la vida: **i)** la existencia de flujos, **ii)** los gradientes, **iii)** la presencia de ciclos, **iv)** el aumento de la complejidad química y **v)** la presencia de interfaces. Por esta razón, el desarrollo de modelos de laboratorio que simulen ambientes primitivos con un amplio espectro de interacciones geoquímicas resulta esencial para entender el proceso de evolución química y eventualmente el surgimiento de las tres componentes fundamentales de la vida: **a)** el metabolismo, **b)** la herencia (*i.e.* mecanismos genéticos) y **c)** la compartimentalización (*i.e.* membranas) (Ruiz-Mirazo *et al.*, 2014) (Fig. I).

Tabla I. Ambientes donde pudo ocurrir la síntesis abiótica de compuestos orgánicos en la Tierra primitiva.

Ambiente primitivo	Hipótesis	Referencias
Océano-atmósfera	Los aerosoles y gases presentes en la atmósfera pudieron reaccionar bajo la influencia de descargas eléctricas, radiación ionizante y/o fotólisis, y eventualmente formar compuestos orgánicos que se acumularon en los océanos para formar una «sopa primitiva».	Miller, 1953; Levine, 1985; Negron <i>et al.</i> , 1992; Dobson <i>et al.</i> , 2000; Plankensteiner <i>et al.</i> , 2004; Draganić, 2005; Balucani, 2009.
Manantiales hidrotermales	La gran diversidad de procesos geoquímicos que tienen lugar en estos ambientes pudo ser un suministro continuo de energía y moléculas orgánicas, actuando como importantes «reactores abióticos». Asimismo, la presencia de minerales pudo favorecer el desarrollo de las primeras rutas metabólicas.	Corliss <i>et al.</i> , 1981; Baross y Hoffman 1985; Holm y Hennes, 1992; Cody <i>et al.</i> , 2000; Ogata <i>et al.</i> , 2000; Martin y Russell, 2007; Martin <i>et al.</i> , 2008; Herschy <i>et al.</i> , 2014.
Cometas y Meteoritos	La enorme cantidad de compuestos orgánicos y minerales hidratados de estos cuerpos sugiere que el material más prístino del Sistema Solar se conservó en ellos y pudo contribuir de manera importante en el reservorio de los «bloques de la vida» o incluso actuar como medio de transporte.	Irvine <i>et al.</i> , 1980; Delsemme, 1984; Oró y Lazcano, 1997; Maurette, 1998; Ehrenfreund <i>et al.</i> , 2002; Matthews y Minard, 2006; Napier <i>et al.</i> , 2007; Callahan <i>et al.</i> , 2011.

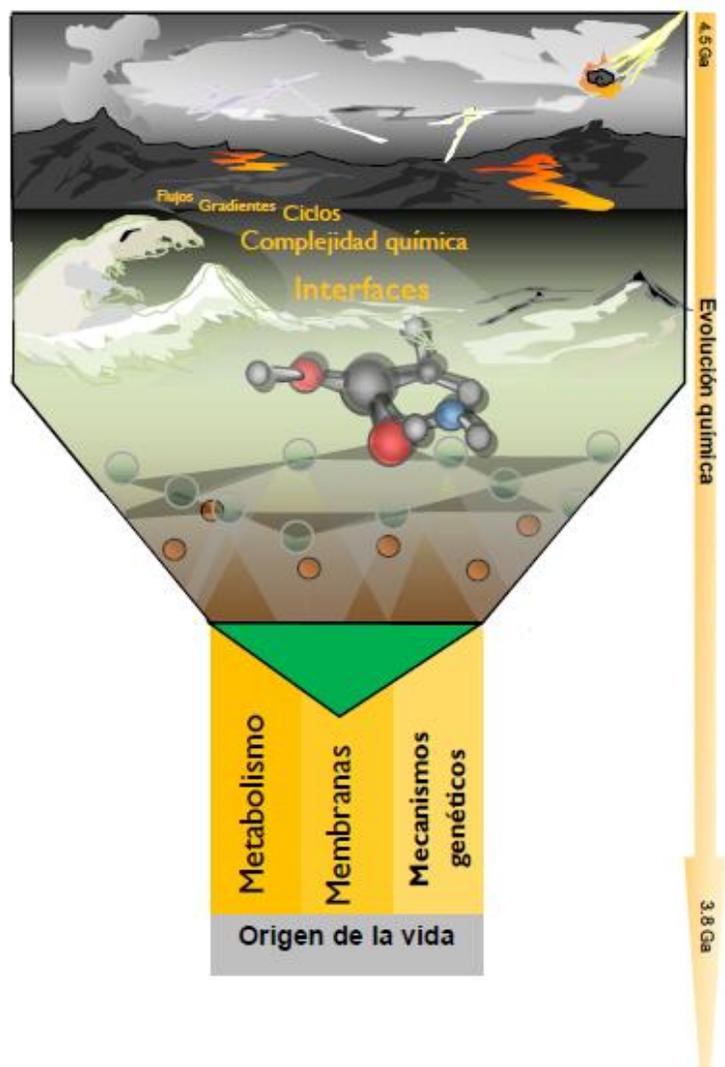


Figura 1. Representación de los parámetros esenciales en la Tierra que desembocaron en el origen de la vida. Los experimentos de química prebiótica actuales deben considerar modelos de laboratorio que simulen ambientes primitivos con un amplio espectro de interacciones geoquímicas. Reconocer la importancia de cada parámetro representa información valiosa para discernir o tomar en consideración cada variable para entender el proceso de evolución química y eventualmente el surgimiento de los tres componentes fundamentales la vida: el metabolismo, la compartimentalización y la herencia (mecanismos genéticos).

Síntesis prebiótica de componentes de ácidos nucleicos

Debido a que la adenina, así como sus nucleósidos y nucleótidos (Tabla 2 y Fig. 2) son precursores de ácidos nucleicos y participan en una gran variedad de procesos bioquímicos celulares (Nissen *et al.*, 2000; Maurel y Haenni 2005), se han considerado como bloques esenciales en la evolución química y eventualmente en el «Mundo del RNA»⁶ (Orgel, 2004).

Asimismo, existen innumerables experimentos que proponen escenarios plausibles donde se pudo dar la síntesis abiótica de estas moléculas orgánicas (Tabla 3). En esta Tabla se puede observar que los reactivos de los que se parte, incluyen, moléculas sencillas que contienen carbono y nitrógeno; mientras que las fuentes de energía usadas incluyen: calor, radiación ionizante y no ionizante; estos experimentos además consideran otras variables fisicoquímicas, incluyendo el valor de pH de las disoluciones. De aquí se puede deducir que la síntesis de moléculas que forman a los ácidos nucleicos, es factible. Sin embargo, la estructura química de estos compuestos, particularmente de los nucleósidos y nucleótidos, dificulta una síntesis directa de estas moléculas en ciertos modelos de ambientes primitivos.

⁶ La capacidad del RNA de almacenar información y poseer actividad catalítica, condujo a la hipótesis de un “Mundo de RNA” que evolucionó antes de la aparición del DNA y/o proteínas (Gilbert, 1986).

Tabla 2. Propiedades químicas de los componentes de ácidos nucleicos utilizados en este trabajo.

	Adenina	Adenosina	5'AMP
pKa1	4.1 ¹	3.5 ¹	3.8 ¹
pKa2	9.8 ¹	12.5 ¹	6.1 ¹
Sitios de protonación (en orden preferencial)	N1 N3 N7 ²	N1 N7 ³	N1 Fosfato ⁴

Referencias: **1** (Cleaves *et al.*, 2010; Hashizume, 2015) **2** (Russo *et al.*, 1998) **3** (Christensen *et al.*, 1970; Soleimani *et al.*, 2015) **4** (Oscarson *et al.*, 1995).

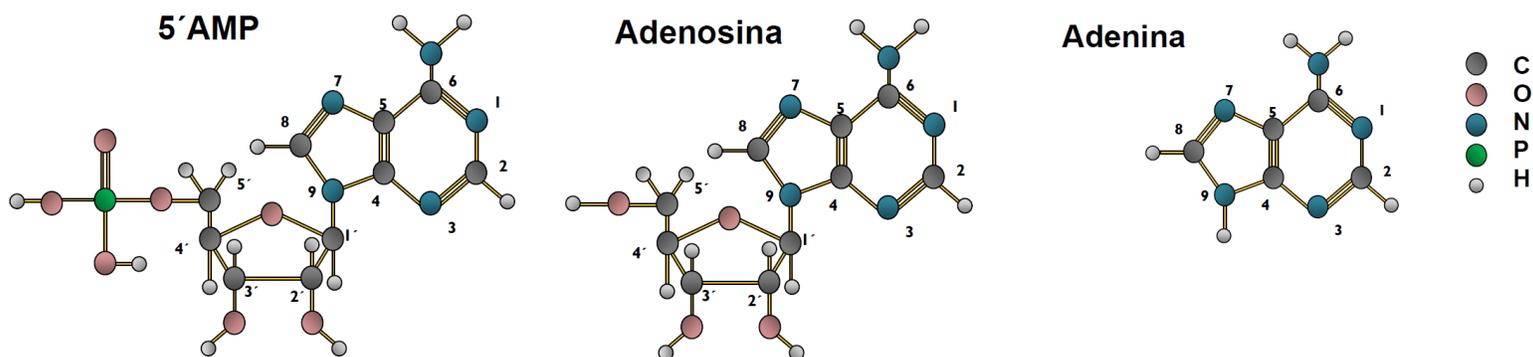


Figura 2. Estructura química de la adenina, adenosina y 5'AMP.

Tabla 3. Experimentos de síntesis prebiótica de compuestos de ácidos nucleicos.

Bases Nitrogenadas				Nucleósidos				Nucleótidos			
Mezcla	Condiciones	Productos	Referencia	Mezcla	Condiciones	Productos	Referencia	Mezcla	Condiciones	Productos	Referencia
HCN, NH ₄	Calor	Adenina, precursores de purinas, glicinamida, glicina, alanina, ácido aspártico	(Oró y Kimball, 1961a, 1962b)	Adenina, 2'-deoxiribosa y cianuro	Radiación UV	Deoxiadenosina	(Reid <i>et al.</i> , 1967)	Adenosina, Na ₄ P ₂ O ₇ y Na ₃ P ₃ O ₁₀	Sales monobásicas 200°C	5'AMP, 2'AMP y 3'AMP	(Schwartz y Ponnamperuma, 1968)
CH ₄ , NH ₄ y H ₂ O	Irradiación con electrones y calor	Adenina	(Ponnamperuma <i>et al.</i> , 1963)	Adenina, ribosa, Mg ²⁺ y polifosfatos inorgánicos	Calor, en seco.	6-ribosilaminopurina, β-inosina, β-adenosina, β-guanosina	(Fuller <i>et al.</i> , 1972)	Uridina, fosfato inorgánico y H ₂ O	Agentes condensantes	Uridina-5'-fosfato, uridina-3'-(2')-fosfato	(Lohrmann y Orgel, 1968)
NH ₄ CN, HCN, NH ₄ OH y glico-nitrilo	pH 9.2, congeladas -2°C	Adenina	(Schwartz <i>et al.</i> , 1982)	Adenina, 2'-deoxiribosa	Radiación gamma, en seco	Sustancias tipo nucleosidos	(Kuzicheva y Tsupkina, 1978)	Polifosfatos	Agentes condensantes y Mg ²⁺	Adenosina-5'-fosforamidatos	(Lohrmann, 1977)
NH ₄ CN	-20 y -78°C, descargas eléctricas	Adenina, guanina y glicina	(Levy <i>et al.</i> , 2000)	Formaldehído, formamida y nucleobases	UV y TiO ₂	Timina, 5-hydroximetiluracilo y aciclonucleosidos	(Saladino <i>et al.</i> , 2003)	Formamida	Minerales de fósforo	5'AMP, 2'-y 2':3-AMP cíclico	(Costanzo <i>et al.</i> , 2007)

Bases Nitrogenadas

Nucleósidos

Nucleótidos

Mezcla	Condiciones	Productos	Referencia	Mezcla	Condiciones	Productos	Referencia	Mezcla	Condiciones	Productos	Referencia
CH ₄ , NH ₄ , H ₂ O y formamida.	Calor, CaCO ₃ y óxidos inorgánicos	Adenina, citosina, 4(3H)-pirimidinona.	(Saladino et al., 2001)	Formamida	Radiación de protones, material meteorítico	Citidina, adenosina, uridina y timina. Así como aminoácidos, ácidos carboxílicos y nucleobases.	(Saladino et al., 2015)	Glicol-aldehído, glicer-aldehído, cianamida y ciano-acetileno y fosfatos inorgánicos	Radiación UV	B-ribocitidina-2',3'-fosfatocíclico	(Powner et al., 2009)
HCN y formato de amonio	Calor	Adenina	(Hill y Orgel, 2002)								
NH ₄ CN, NH ₄	Calor, Hidrolisis	Adenina, guanina, 2,6-diaminopurina	(Borquez et al., 2005)								

Estabilidad

Un paso trascendental en los estudios de química prebiótica es demostrar la formación de moléculas orgánicas, pero tan importante como este, es determinar su estabilidad bajo las posibles condiciones que pudieron existir en diferentes ambientes de la Tierra primitiva.

De acuerdo con la Tabla 3, la síntesis de componentes de ácidos nucleicos es factible. Sin embargo, estas moléculas (e.g. nucleósidos y nucleótidos) tienden a hidrolizarse fácilmente. Además, su formación es termodinámicamente desfavorable en ambientes acuosos (Hulshof y Ponnampereuma, 1976) (Fig. 3). De esta manera, se ha planteado que los nucleósidos y nucleótidos, son el resultado de procesos complejos durante la evolución química (Shapiro, 1984) y se ha cuestionado su papel en entornos primitivos (Shapiro, 1995). Sin embargo, recientemente se ha propuesto un nuevo «*modus operandi*» en la química prebiótica a partir de investigaciones basadas en reacciones multicomponentes de pasos interconectados simples (Powner y Sutherland, 2011). En otras palabras, desligar la idea que los ribonucleótidos se formaron a partir de sus constituyentes (e.g. ribosa y nucleobases), y considerar las posibles interacciones entre la materia prima existente con las distintas variables en ambientes primitivos, puede resultar en reacciones sinérgicas a partir de las cuales es posible alcanzar la complejidad molecular (Powner *et al.*, 2009, 2011).

Por otro lado, algunos ambientes primitivos, incluyendo a los manantiales hidrotermales han sido descalificados como «nichos de evolución química». Estos ambientes tienen tan altas presiones y temperaturas que podrían resultar adversos para la estabilidad de las moléculas (Miller y Bada, 1988a; Miller y Lazcano, 1995; Bada y Lazcano, 2002; Bada *et al.*, 2007).

Distintos experimentos han mostrado la versatilidad que poseen las superficies inorgánicas respecto a su interacción con moléculas orgánicas. Por un lado, pueden proveer un medio de protección (Colín-García *et al.*, 2000; Colín-García *et al.*, 2009) y dirigir reacciones hacia un mecanismo de descomposición preferencial (Negrón-Mendoza *et al.*, 1993; Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 1998). Asimismo, pueden fungir como agentes seleccionadores respecto a la estructura de biomoléculas (Hazen *et al.*, 2001; Asthagiri *et al.*, 2004), desempeñar una función catalítica (Ferris *et al.*, 2004; Ferris, 2005; Marshall-Bowman *et al.*, 2010) y favorecer el anclaje y la concentración de moléculas orgánicas (Lailach y Brindley, 1969; Ali *et al.*, 2004; Benetoli *et al.*, 2008; Carneiro *et al.*, 2011). Por todo ello, la participación de las superficies minerales en los procesos prebióticos es indiscutible y es menester incluirlas en experimentos que simulen estos procesos. El proceso más básico de interacción entre un mineral y un compuesto orgánico es la sorción.

Sorción

De acuerdo a Schoonen *et al.* (2004), la forma en que los reactantes pueden interaccionar con la superficie de un sólido puede ser explicada en distintos términos. En general, la *sorción* se refiere a las interacciones entre el sorbato (sustancia que se sorbe) y la superficie inorgánica, ya sea por enlaces químicos y/o por fuerzas electrostáticas. Particularmente, cuando se forma un enlace químico entre el sorbente (superficie donde sucede la sorción) y el sorbato se denomina *quimisorción*, y cuando la interacción es relativamente débil, es nombrada, *fisisorción*. Por otro lado, *adsorción*, se refiere a una sorción en superficie y *absorción* a una sorción interna (Dąbrowski, 2001). La sorción es el primer mecanismo de concentración que pudo haber existido en los distintos ambientes primitivos y por ello, es fundamental estudiarla en experimentos de química prebiótica.

Sorción diferencial

Si bien las superficies minerales ofrecen una interfase para sorber y concentrar moléculas orgánicas en ambientes acuosos y eventualmente favorecer reacciones de polimerización (Hazen *et al.*, 2008), es necesario ser cauteloso al asumir que todos los minerales pueden sorber todas las moléculas orgánicas. Distintas propiedades intrínsecas del orgánico y/o mineral, así como las condiciones de sorción, son parámetros que es necesario tomar en cuenta al realizar experimentos de química prebiótica.

Particularmente, las diferencias en la sorción de compuestos de ácidos nucleicos en arcillas han mostrado ser dependientes de la estructura, carga de las moléculas y la capacidad de unión de las moléculas con el mineral (Lailach *et al.*, 1968a, b; Banin *et al.*, 1985; Perezgasga *et al.*, 2005; Hashizume *et al.*, 2010; Carneiro *et al.*, 2011). En tanto que la carga superficial, la estructura cristalina y la constante dieléctrica que presentan algunos minerales (e.g. goetita, manganosita) puede favorecer la afinidad con ribonucleótidos y una alta actividad catalítica para la oligomerización de aminoácidos (Cleaves *et al.*, 2012; Kamaluddin, 2013). De igual manera, las diferencias en pH_{pzc} ⁷ y PI ⁸ pueden favorecer las interacciones electrostáticas entre minerales y compuestos orgánicos (Churchill *et al.*, 2004).

Por otro lado, algunas variables ambientales como la temperatura (Sowerby *et al.*, 2001) y concentración de sales (Baú *et al.*, 2012; Anizelli *et al.*, 2015, 2016) pueden influenciar de manera directa los procesos de sorción, ya sea favoreciendo la hidrólisis o en la competencia de los sitios vacantes del mineral.

⁷ pH_{PZC} se refiere al valor de pH donde la carga superficial neta promedio en todos los sitios del mineral es cero (Cleaves *et al.*, 2012).

⁸ El punto isoeléctrico (PI) indica el valor de pH en el cual las cargas negativas y positivas de las moléculas orgánicas son iguales (Churchill *et al.*, 2004).

Arcillas

Como primera aproximación, puede decirse que un «mineral arcilloso» es una clase de filosilicato hidratado que compone la fracción fina ($<2\mu\text{m}$) de rocas, sedimentos y suelos (Bergaya y Lagaly, 2006). Se ha propuesto que la alteración de rocas volcánicas por procesos de intemperización, el metasomatismo y/o la lixiviación a altas temperaturas pudo generar grandes depósitos arcillosos durante el Hadeano (Alt, 1995; Schoonen *et al.*, 2004; Pirajno, 2005). De esta manera, al estar presentes en entornos primitivos, los minerales arcillosos pudieron ser partícipes en los mecanismos de concentración de moléculas orgánicas (Cleaves *et al.*, 2012).

Como cualquier mineral, los filosilicatos están caracterizados por una celda unidad. En general, la estructura cristalina de estos filosilicatos se basa en dos tipos de arreglo (Brigatti *et al.*, 2006):

- Filo-silicatos **1.1**, donde una lámina tetraédrica está unida a una lámina octaédrica (Grupo de las kaolinitas y serpentinas).
- Filo-silicatos **2.1**, donde una lámina octaédrica está intercalada entre dos láminas tetraédricas (*i.e.* pirofilitas, talco, micas, vermiculitas, cloritas y esmectitas).

La montmorillonita es una especie de esméctica dioctaédrica. La estructura general de esta esmectita se muestra en la figura 4 (Hofmann *et al.*, 1934). Las dos hojas de tetraedros (SiO_4 y/o AlO_4) están unidas por enlaces covalentes con los grupos hidroxilo superficiales de la hoja de octaedros (MgO_6 y/o AlO_6) y con los oxígenos basales del tetraedro. Las sustituciones isomórficas en las hojas de tetraedros y octaedros producen una carga negativa neta en la superficie (Sposito, 2008). La deficiencia de carga se encuentra balanceada por la adición de cationes en la capa intermedia de la estructura cristalina (*e.g.* Na^+ , K^+ , Na^{2+}). En tanto que los bordes se comportan como óxidos metálicos de carga variable (*i.e.* dependientes del pH). Esta gran versatilidad de cargas favorece la intercalación de moléculas orgánicas en el espacio interlamina, así como la

capacidad de interaccionar por medio de enlaces de hidrógeno, interacciones ión-dipolo, enlaces de coordinación, reacciones ácido-base, transferencia de carga y por fuerzas de van der Waals (Perezgasga *et al.*, 2005; Lagaly *et al.*, 2006a).

Estas propiedades han sido exploradas en numerosos estudios que han mostrado que los minerales arcillosos poseen una alta capacidad de sorción y se les ha relacionado con un rol importante en el “mundo del RNA” (Lailach *et al.*, 1968a; Lailach y Brindley, 1969; Graf yLagaly, 1980; Ferris *et al.*, 1989; Winter y Zubay, 1995; Ertem, 2004; Ferris, 2005; Perezgasga *et al.*, 2005; Benetoli *et al.*, 2008; Hashizume *et al.*, 2010).

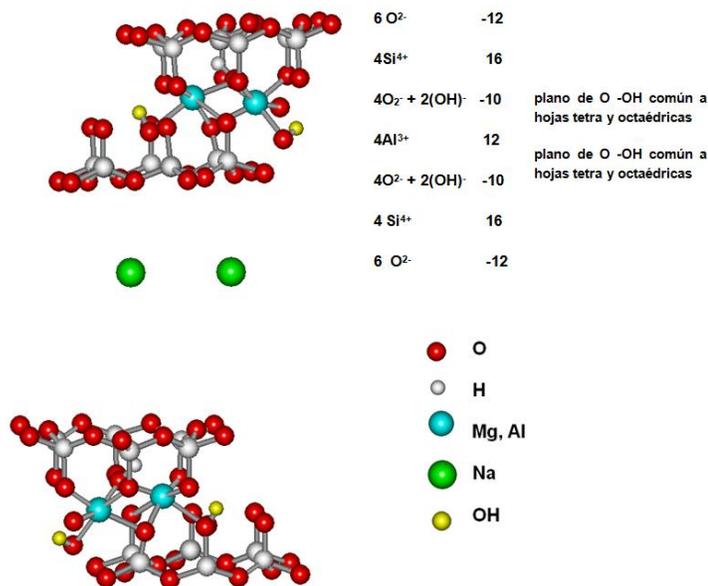


Figura 4. Estructura de la montmorillonita basada en el modelo de Hofmann *et al.* (1934).

Planteamiento del problema

Para entender el origen de las moléculas orgánicas y su diversidad, se deben considerar en conjunto las variables geoquímicas que pudieron prevalecer en la Tierra primitiva.

El primer paso para alcanzar la complejidad química necesaria para la vida, no solo involucra la síntesis de las moléculas. Además, fue necesaria la presencia de superficies capaces de sorber y concentrar moléculas orgánicas para facilitar las reacciones posteriores. Por otro lado, una de las variables más importantes y menos estudiadas en experimentos prebióticos es la salinidad de los océanos primitivos. Por ello, en este trabajo se estudió, en primer lugar, el papel de la composición y la concentración de sales de los océanos primitivos en los procesos de sorción de distintas moléculas orgánicas presentes en ácidos nucleicos.

En segundo lugar se analizó la estabilidad de las moléculas orgánicas una vez sorbidas cuando se someten a la acción de la energía térmica. Este trabajo ayudará a entender el destino de la materia orgánica en ambientes hidrotermales, y el papel general que pudieron tener los minerales en estos escenarios prebióticos.

La tesis está planteada en una introducción general y dos capítulos que constituyen cada uno de los modelos experimentales estudiados. Al final se hace una discusión general de los resultados obtenidos y de las implicaciones en el campo de la química prebiótica.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar el comportamiento y estabilidad de componentes de ácidos nucleicos (*i.e.* adenina, adenosina y 5'AMP) sometidos a condiciones fisicoquímicas presentes en

ambientes primitivos y determinar la relevancia de las variables probadas en estudios de química prebiótica.

Objetivos particulares

Estudiar el efecto de un análogo composicional de «océano primitivo (4.0 Ga)» en la sorción de adenina, adenosina y 5'AMP.

Determinar la estabilidad de las moléculas orgánicas en condiciones análogas a manantiales hidrotermales.

Estudiar el papel de los minerales como agente concentrador y protector de compuestos de ácido nucleicos en altas temperaturas y/o análogos de océanos primitivos.

Utilizar modelos teóricos con el fin de entender los posibles mecanismos de competencia entre moléculas orgánicas y sales disueltas.

Referencias citadas en este capítulo

Ali S, et al. (2004) Interaction of ribose nucleotides with metal ferrocyanides and its relevance in chemical evolution. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 236:165–169.

Alt J (1995) Subseafloor Processes in Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Systems. *Seafloor Hydrothermal Syst Phys Chem Biol Geol Interact* 85–114.

Anizelli P, et al. (2015) A prebiotic chemistry experiment on the adsorption of nucleic acids bases onto a natural zeolite. *Orig Life Evol Biospheres* 45:289–306.

Anizelli P, et al. (2016) Adenine interaction with and adsorption on Fe-ZSM-5 zeolites: A prebiotic chemistry study using different techniques. *Microporous Mesoporous Mater* 226:493–504.

Asttagiri A, et al. (2004) Density functional theory modeling of interactions between amino acids and chiral mineral surfaces *Geol Soc Am Abstr with Prog (Denver CO)*.

Bada J, et al. (2007) Debating Evidence for the Origin of Life on Earth. *Science* 315:937–939.

Bada J y Lazcano A (2002) Some like it hot, but not the first biomolecules. *Science* 296:1982–1983.

Balucani N (2009) Elementary reactions and their role in gas-phase prebiotic chemistry. *Int J Mol Sci* 10:2304–2335.

- Banin A, *et al.* (1985) pH profile of the adsorption of nucleotides onto montmorillonite. *Orig Life Evol Biospheres* 15:89–101.
- Baross J y Hoffman S (1985) Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life. *Orig Life Evol Biospheres* 15:327–345.
- Baú J, *et al.* (2012) Adsorption of adenine and thymine on zeolites: FT-IR and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry and SEM studies. *Orig Life Evol Biospheres* 42:19–29.
- Benetoli L, *et al.* (2008) Adsorption of nucleic acid bases on clays: an investigation using Langmuir and Freundlich isotherms and FT-IR spectroscopy. *Monatshfte Für ChemieChemical Mon* 139:753–761.
- Bergaya F y Lagaly G (2006) General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Dev Clay Sci* 1:1–18.
- Bernal J (1949) The physical basis of life. *Proc Phys Soc Sect A* 62:537.
- Borquez E, *et al.* (2005) An investigation of prebiotic purine synthesis from the hydrolysis of HCN polymers. *Orig Life Evol Biospheres* 35:79–90.
- Brigatti M, *et al.* (2006) Structures and mineralogy of clay minerals. *Dev Clay Sci* 1:19–86.
- Cairns-Smith A (1966) The origin of life and the nature of the primitive gene. *J Theor Biol* 10:53–88.
- Callahan M, *et al.* (2011) Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. *Proc Natl Acad Sci* 108:13995–13998.
- Calvin M (1955) *Chemical Evolution and the Origin of Life.* (<http://escholarship.org/uc/item/6c258066>)
- Carneiro C, *et al.* (2011) Adsorption of adenine, cytosine, thymine, and uracil on sulfide-modified montmorillonite: FT-IR, Mössbauer and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies. *Orig Life Evol Biospheres* 41:453.
- Christensen J, *et al.* (1970) Thermodynamic pK , ΔH° , ΔS° , and ΔC_p° values for proton dissociation from several purines and their nucleosides in aqueous solution. *Biochemistry (Mosc)* 9:4907–4913.
- Churchill H, *et al.* (2004) Correlation of pH-dependent surface interaction forces to amino acid adsorption: Implications for the origin of life. *Am Mineral* 89:1048–1055.
- Cleaves H (2012) Prebiotic Chemistry: What We Know, What We Don't. *Evol Educ Outreach* 5:342–360.
- Cleaves H, *et al.* (2010) Adsorption of nucleic acid components on rutile (TiO₂) surfaces. *Astrobiology* 10:311–323.
- Cleaves H, *et al.* (2012) Mineral–organic interfacial processes: potential roles in the origins of life. *Chem Soc Rev* 41:5502–5525.
- Cleaves H, *et al.* (2014) *Herrera's' Plasmogonia'and Other Collected Works: Early Writings on the Experimental Study of the Origin of Life.* Springer
- Cody G, *et al.* (2000) Primordial carbonylated iron-sulfur compounds and the synthesis of pyruvate. *Science* 289:1337–1340.
- Colín-García M, *et al.* (2000) Heterogeneous Radiolysis of Succinic Acid in Presence of Sodium-Montmorillonite. Implications to Prebiotic Chemistry. In: *Astrobiology.* Springer, pp 263–266
- Colín-García M, *et al.* (2009) Organics produced by irradiation of frozen and liquid HCN solutions: Implications for chemical evolution studies. *Astrobiology* 9:279–288.

- Corliss J, *et al.* (1981) An hypothesis concerning the relationships between submarine hot springs and the origin of life on earth.
- Costanzo G, *et al.* (2007) Nucleoside phosphorylation by phosphate minerals. *J Biol Chem* 282:16729–16735.
- Dąbrowski A (2001) Adsorption—from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci* 93:135–224.
- Darwin E (1794) *Zoonomia*, vol. I.
- Darwin E (1803) *The Temple of Nature: Or, The Origin of Society: a Poem, with Philosophical Notes*. J. Johnson
- Delsemme A (1984) The cometary connection with prebiotic chemistry. *Orig Life Evol Biospheres* 14:51–60.
- Dobson C, *et al.* (2000) Atmospheric aerosols as prebiotic chemical reactors. *Proc Natl Acad Sci* 97:11864–11868.
- Draganić I (2005) Radiolysis of water: a look at its origin and occurrence in the nature. *Radiat Phys Chem* 72:181–186.
- Ehrenfreund P, *et al.* (2002) Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. *Rep Prog Phys* 65:1427.
- Ertem G (2004) Montmorillonite, oligonucleotides, RNA and origin of life. *Orig Life Evol Biosph* 34:549–570.
- Ferris J (2005) Mineral catalysis and prebiotic synthesis: montmorillonite-catalyzed formation of RNA. *Elements* 1:145–149.
- Ferris J, *et al.* (1989) Mineral catalysis of the formation of dimers of 5'-AMP in aqueous solution: the possible role of montmorillonite clays in the prebiotic synthesis of RNA. *Orig Life Evol Biospheres* 19:165–178.
- Ferris J, *et al.* (2004) Catalysis in prebiotic chemistry: application to the synthesis of RNA oligomers. *Adv Space Res* 33:100–105.
- Fry I (2000) *The emergence of life on Earth: a historical and scientific overview*. Rutgers University Press
- Fuller W, *et al.* (1972) Studies in prebiotic synthesis: VI. Synthesis of purine nucleosides. *J Mol Biol* 67:25–33.
- Garrison W, *et al.* (1951) Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions by Ionizing Radiation.
- Gilbert (1986) Origin of life: The RNA world *Nature* 319:6055.
- Goldschmidt V (1952) Geochemical aspects of the origin of complex organic molecules on the Earth, as precursors to organic life. *New Biol* 12:97–105.
- Graf G y Lagaly G (1980) Interaction of clay minerals with adenosine-5-phosphates. *Clays Clay Min* 28:12.
- Haldane J (1929) *Rationalist Annual*. *Orig Life* 148.
- Hashizume H (2015) Adsorption of Nucleic Acid Bases, Ribose, and Phosphate by Some Clay Minerals. *Life* 5:637–650.
- Hashizume H, *et al.* (2010) Adsorption of adenine, cytosine, uracil, ribose, and phosphate by Mg-exchanged montmorillonite. *Clay Miner* 45:469–475.
- Hazen R, *et al.* (2001) Selective adsorption of L- and D-amino acids on calcite: Implications for biochemical homochirality. *Proc Natl Acad Sci* 98:5487–5490.
- Hazen R, *et al.* (2008) Mineral evolution. *Am Mineral* 93:1693–1720.
- Hazen R y Sverjensky D (2010) Mineral surfaces, geochemical complexities, and the origins of life. *Cold Spring Harb Perspect Biol* 2:a002162.

- Herrera A (1932) La plasmogenia: nueva ciencia del origen de la vida.
- Herschy B, *et al.* (2014) An origin-of-life reactor to simulate alkaline hydrothermal vents. *J Mol Evol* 79:213–227.
- Hill A y Orgel L (2002) Synthesis of adenine from HCN tetramer and ammonium formate. *Orig Life Evol Biospheres* 32:99–102.
- Hofmann U, *et al.* (1934) Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton. *Angew Chem* 47:539–547.
- Holm N y Hennemert R (1992) Chapter 2 Hydrothermal systems: their varieties, dynamics, and suitability for prebiotic chemistry. *Orig Life Evol Biospheres* 22:15–31.
- Hulshof J y Ponnamperna C (1976) Prebiotic condensation reactions in an aqueous medium: a review of condensing agents. *Orig Life Evol Biospheres* 7:197–224.
- Irvine W, *et al.* (1980) Thermal history, chemical composition and relationship of comets to the origin of life. *Nature* 283:748–749.
- Jim Secord, Darwin Correspondence Project. In: Darwin Corresp. Proj. <https://www.darwinproject.ac.uk/>. Accessed 3 Jul 2017
- Jortner J (2006) Conditions for the emergence of life on the early Earth: summary and reflections. *Philos Trans R Soc B Biol Sci* 361:1877–1891.
- Kamaluddin (2013) Role of metal oxides in chemical evolution. In: AIP Conference Proceedings. AIP, pp 90–98
- Kuzicheva E y Tsupkina N (1978) Abiogenic nucleoside synthesis in the presence of phosphorus salts. *Zh Evol Biokhim Fiziol* 14:213–218.
- Lagaly G, *et al.* (2006) 3 Clay Mineral Organic Interactions. *Dev Clay Sci* 1:309–377.
- Lailach G y Brindley G (1969) Specific co-absorption of purines and pyrimidines by montmorillonite (Clay-organic studies XV). *Clays Clay Min* 17:95–100.
- Lailach G, *et al.* (1968a) Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Li-, Na-, Mg-, and Ca-montmorillonite (clay-organic studies XII). *Clays Clay Miner* 16:285–293.
- Lailach G, *et al.* (1968b) Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Co-, Ni-, Cu-, and Fe (III)-montmorillonite (Clay-organic studies XIII). *Clays Clay Min* 16:295–301.
- Lathe R (2004) Fast tidal cycling and the origin of life. *Icarus* 168:18–22.
- Levine JS (1985) The photochemistry of the early atmosphere. *Photochem Atmospheres* 3–38.
- Levy M, *et al.* (2000) Prebiotic synthesis of adenine and amino acids under Europa-like conditions. *Icarus* 145:609–613.
- Lohrmann R (1977) Formation of nucleoside 5'-phosphoramidates under potentially prebiological conditions. *J Mol Evol* 10:137–154.
- Lohrmann R y Orgel L (1968) Prebiotic synthesis: phosphorylation in aqueous solution. *Science* 161:64–66.
- Marshall-Bowman K, *et al.* (2010) Catalytic peptide hydrolysis by mineral surface: Implications for prebiotic chemistry. *Geochim Cosmochim Acta* 74:5852–5861.
- Martin W, *et al.* (2008) Hydrothermal vents and the origin of life. *Nat Rev Microbiol* 6:805–814.

- Martin W y Russell M (2007) On the origin of biochemistry at an alkaline hydrothermal vent. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 362:1887–1926.
- Matthews C y Minard R (2006) Hydrogen cyanide polymers, comets and the origin of life. *Faraday Discuss* 133:393–401.
- Maurel M y Haenni A (2005) The RNA world: Hypotheses, facts and experimental results. In: *Lectures in Astrobiology*. Springer, pp 571–594
- Maurette M (1998) Carbonaceous micrometeorites and the origin of life. *Orig Life Evol Biosph* 28:385–412.
- Miller S (1953) A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science* 117:528–529.
- Miller S y Bada J (1988) Submarine hot springs and the origin of life. *Nature* 334:609–611.
- Miller S y Lazcano A (1995) The origin of life—did it occur at high temperatures? *J Mol Evol* 41:689–692.
- Napier W, *et al.* (2007) The origin of life in comets. *Int J Astrobiol* 6:321–323.
- Negron-Mendoza A, *et al.* (1992) Chemical effects of ionizing radiation and sonic energy in the context of chemical evolution.
- Negrón-Mendoza A, *et al.* (1993) Transformation of malonic acid adsorbed on a clay-mineral by gamma irradiation. *Radiat Phys Chem* 42:1003–1006.
- Negron-Mendoza A y Ramos-Bernal S (1998) Radiolysis of carboxylic acids adsorbed in clay minerals. *Radiat Phys Chem* 52:395–399.
- Nissen P, *et al.* (2000) The structural basis of ribosome activity in peptide bond synthesis. *Science* 289:920–930.
- Ogata Y, *et al.* (2000) Hydrothermal circulation of seawater through hot vents and contribution of interface chemistry to prebiotic synthesis. *Orig Life Evol Biospheres* 30:527–537.
- Oparin A (1924) *Proiskhodenie Zhisni*. Moscovky Rabotchii, Moscow
- Orgel L (1998) The origin of life—a review of facts and speculations. *Trends Biochem Sci* 23:491–495.
- Orgel L (2004) Prebiotic chemistry and the origin of the RNA world. *Crit Rev Biochem Mol Biol* 39:99–123.
- Oró J y Kimball A (1962) Synthesis of purines under possible primitive earth conditions: II. Purine intermediates from hydrogen cyanide. *Arch Biochem Biophys* 96:293–313.
- Oró J y Kimball A (1961) Synthesis of purines under possible primitive earth conditions. I. Adenine from hydrogen cyanide. *Arch Biochem Biophys* 94:217–227.
- Oró J y Lazcano A (1997) Comets and the origin and evolution of life. In: *Comets and the Origin and Evolution of Life*. Springer, pp 3–27
- Oscarson J, *et al.* (1995) Thermodynamics of protonation of AMP, ADP, and ATP from 50 to 125° C. *J Solut Chem* 24:171–200.
- Perezgasga L, *et al.* (2005) Sites of adsorption of adenine, uracil, and their corresponding derivatives on sodium montmorillonite. *Orig Life Evol Biospheres* 35:91–110.
- Pirajno F (2005) Hydrothermal processes associated with meteorite impact structures: evidence from three Australian examples and implications for economic resources. *Aust J Earth Sci* 52:587–605.

- Plankensteiner K, *et al.* (2004) Prebiotic formation of amino acids in a neutral atmosphere by electric discharge. *Angew Chem Int Ed* 43:1886–1888.
- Ponnamperuma C, *et al.* (1963) Formation of adenine by electron irradiation of methane, ammonia, and water. *Proc Natl Acad Sci* 49:737–740.
- Powner M, *et al.* (2009) Synthesis of activated pyrimidine ribonucleotides in prebiotically plausible conditions. *Nature* 459:239–242.
- Powner M y Sutherland J (2011) Prebiotic chemistry: a new *modus operandi*. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 366:2870–2877.
- Powner M, *et al.* (2011) The origins of nucleotides. *Synlett* 22:1956–1964.
- Reid C, *et al.* (1967) Nucleoside synthesis under potentially prebiotic conditions. *Nature* 216:936–936.
- Ruiz-Mirazo K, *et al.* (2014) Prebiotic systems chemistry: new perspectives for the origins of life. *Chem Rev* 114:285–366.
- Russo N, *et al.* (1998) Protonation of thymine, cytosine, adenine, and guanine DNA nucleic acid bases: Theoretical investigation into the framework of density functional theory. *J Comput Chem* 19:989–1000.
- Saladino R, *et al.* (2015) Meteorite-catalyzed syntheses of nucleosides and of other prebiotic compounds from formamide under proton irradiation. *Proc Natl Acad Sci* 112:E2746–E2755.
- Saladino R, *et al.* (2003) One-Pot TiO₂-Catalyzed Synthesis of Nucleic Bases and Acyclonucleosides from Formamide: Implications for the Origin of Life. *ChemBioChem* 4:514–521.
- Saladino R, *et al.* (2001) A possible prebiotic synthesis of purine, adenine, cytosine, and 4 (3H)-pyrimidinone from formamide: implications for the origin of life. *Bioorg Med Chem* 9:1249–1253.
- Schoonen M, *et al.* (2004) A perspective on the role of minerals in prebiotic synthesis. *AMBIO J Hum Environ* 33:539–551.
- Schwartz A y Ponnamperuma C (1968) Phosphorylation on the primitive earth: Phosphorylation of adenosine with linear polyphosphate salts in aqueous solution. *Nature* 218:443–443.
- Schwartz A, *et al.* (1982) Prebiotic adenine synthesis via HCN oligomerization in ice. *BioSystems* 15:191–193.
- Shapiro R (1984) The improbability of prebiotic nucleic acid synthesis. *Orig Life Evol Biospheres* 14:565–570.
- Shapiro R (1995) The prebiotic role of adenine: a critical analysis. *Orig Life Evol Biospheres* 25:83–98.
- Soleimani F, *et al.* (2015) Thermodynamic studies on protonation constant of adenosine and guanosine at different temperatures and ionic strengths. *J Chem Thermodyn* 83:6–11. doi: 10.1016/j.jct.2014.11.013
- Sowerby S, *et al.* (2001) Effect of temperature on the adsorption of adenine. *Astrobiology* 1:481–487.
- Winter D y Zubay G (1995) Binding of adenine and adenine-related compounds to the clay montmorillonite and the mineral hydroxylapatite. *Orig Life Evol Biospheres* 25:61–81.

Capítulo II

Efecto de la salinidad en el proceso de sorción

Introducción

La presencia de agua líquida es un requisito fundamental para considerar cualquier entorno primitivo en evolución química; ya que además de ser un disolvente muy efectivo, es una molécula altamente reactiva (Cui, 2010; Lynden-Bell *et al.*, 2010). Sin embargo, el origen y las características físicoquímicas de los océanos primitivos aún permanecen inciertos.

Los estudios de la composición y los análisis isotópicos de zircones de >4 Ga, sugirieron que la Tierra pudo tener condiciones para albergar los primeros océanos tan sólo 100 millones de años después de la formación de la Luna (Mojzsis *et al.*, 2001; Arndt y Nisbet, 2012). La importancia del agua durante las primeras etapas de la existencia del planeta radica en que la composición del océano primitivo estaría íntimamente ligada a la evolución mineral (Hazen *et al.*, 2008) y en consecuencia, con los procesos de sorción y concentración de las moléculas orgánicas.

Origen del agua en la Tierra

En general, se han propuesto tres mecanismos que pudieron contribuir con el aporte de agua a la Tierra: **1)** el agua contenida en silicatos hidratados durante la acreción planetaria, **2)** el aporte de cometas en etapas posteriores a la acreción y/o **3)** el colapso de una atmósfera de vapor muy densa (Pinti, 2005; Mottl *et al.*, 2007; Elkins-Tanton, 2011). La hipótesis de un aporte cometario tiene varias objeciones por la incongruencia de las relaciones D/H con el agua en la Tierra, además de la falta de mediciones representativas (Pinti, 2005). Por otro lado, los modelos de una acreción “húmeda” sugieren que ésta pudo contribuir con hasta 3 veces el volumen de los océanos, y por lo tanto es una de las hipótesis más apoyada (Drake, 2005). Recientemente, basados en modelos de dinámica planetaria, análisis isotópico de diferentes condritas carbonáceas, el agua presente en minerales hidratados de origen condritico y analizando muestras de rocas ígneas lunares, se ha propuesto que las condritas carbonáceas pudieron ser la fuente más representativa de agua en la Tierra ((Sarafian *et al.*, 2014; Barnes *et al.*, 2016; Zolensky *et al.*, 2017; Alexander, 2017; Russell *et al.*, 2017).

Salinidad

Si bien, la composición del agua oceánica primitiva es desconocida, existen modelos para simularla. Algunos consideran sólo agua destilada y/o disoluciones de cloruro de sodio. Sin embargo, ambos tipos de modelos son insuficientes para recrear un análogo consistente con los océanos tempranos (Zaia, 2012). Inicialmente, Lahav y Chang (1982) propusieron un modelo de ambiente primitivo con altas concentraciones de sales y demostraron que las sales pueden estar involucradas en el proceso de sorción de algunas moléculas orgánicas (Orenberg *et al.*, 1985; Chan *et al.*, 1987).

Actualmente, se considera que la salinidad de los océanos es resultado del intemperismo de la corteza continental y el hidrotermalismo oceánico (De Ronde *et al.*, 1997; Pinti, 2005). De esta manera, Knauth (1998) sugirió que la salinidad de los océanos tempranos fue entre 1.5 a 2 veces mayor que la actual. En esta propuesta, los iones de sodio y cloro son los que dominan la composición del agua oceánica. Sin embargo, la lixiviación de lavas komatiíticas y basálticas (ricas en Si, Al, Mg, Fe y Ca) durante el Hadeano pudo determinar otro tipo composición oceánica temprana (Albarède, 2007; Arndt y Nisbet, 2012). Asimismo, la contribución de material exógeno, como son las condritas carbonáceas, pudo significar una fuente importante de solutos en el reservorio total del agua oceánica (Oró *et al.*, 2006), ya que estos cuerpos también aportaron los minerales que contenían, modificando la composición de los océanos durante su formación.

Condritas

Las condritas son meteoritos formados durante el nacimiento del sistema solar ($\approx 4,567$ Ma) (Delsemme, 2006). Están compuestas principalmente de silicatos (e.g. olivino y piroxeno) y son clasificadas químicamente de acuerdo a su grado de oxidación. Este depende del contenido de volátiles y compuestos orgánicos, elementos refractarios, silicatos de magnesio, contenido metálico y composición isotópica (Scott y Krot, 2003; Delsemme, 2013).

Condritas carbonáceas

Las condritas carbonáceas son una clase de meteorito condritico formado en el cinturón de asteroides (Gargaud *et al.*, 2011). Dentro de sus particularidades resalta la presencia de minerales hidratados y compuestos orgánicos (Mason, 1963). Asimismo, las condritas carbonáceas han sido subclasificadas de acuerdo a su contenido de carbono y agua en tres subgrupos (Tabla 4).

Tabla 4. Clasificación de condritas carbonáceas de acuerdo a su contenido de carbono y agua (tomada y modificada de Mason (1963).

	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
C	3.54	2.46	0.46
H₂O	20.08	13.35	0.99

Las condritas tipo CI son las que poseen la mayor cantidad de volátiles y su composición es similar al material condensado en la nebulosa solar (Wasson y Kallemeyn, 1988). Este grupo de condritas contienen cerca de 22% de agua (Kerridge, 1985; Morbidelli *et al.*, 2000) y valores de D/H muy similares al agua oceánica (Robert, 2003). Por estas razones, se les ha propuesto como uno de los acarreadores más importantes de agua a la Tierra.

De igual manera, se ha propuesto que 90% del agua en la Tierra pudo ser producto de la entrega de pequeños asteroides de composición condritica provenientes del cinturón del asteroides durante las últimas etapas de la acreción planetaria (Dauphas, 2003; Pinti, 2005; Sarafian *et al.*, 2014; Alexander, 2017; Russell *et al.*, 2017).

Análogo de agua oceánica 4.0 Ga

Desde su caída (en enero, 2000), la meteorita carbonácea Tagish Lake (Fig. 5) es uno de los materiales primitivos mejor caracterizados dentro del grupo de las meteoritas. Si bien se ha clasificado como una nueva clase de condritas carbonáceas, muestra altas afinidades con meteoritas CI y CMs (Brown *et al.*, 2000; Izawa *et al.*, 2010a). Por otro lado, además de moléculas orgánicas (e.g. ácidos carboxílicos, hidrocarburos aromáticos) (Pizzarello *et al.*, 2001), se ha mostrado que posee una gran cantidad de solutos inorgánicos (Izawa *et al.*, 2010b) (Tabla 5).



Figura 5. Fragmento del meteorito Tagish Lake.

Tomado de <https://www.nasa.gov/centers/goddard/news/features/2011/tagish-lake.html>

Crédito: Michael Holly, Creative Services, University of Alberta.

Tabla 5. Comparación de la cantidad de solutos inorgánicos presentes en las meteoritas Tagish Lake y Allende (Tomada y modificada de Izawa *et al.* (2010b).

Tagish Lake		Allende	Tagish Lake		Allende
Elemento	Cantidad (ppm)	Cantidad (ppm)	Elemento	Cantidad (ppm)	Cantidad (ppm)
Cationes			Aniones		
Na	132	11	PO₄	24	<3
Mg	1608	161	SO₄	2980	350
K	134	7	Cl	430	40
Ca	1149	0	Br	3.6	<0.8
Fe	10	0.6			
Sr	1.3	0.4			

En base a experimentos de lixiviación en la meteorita Tagish Lake, Izawa y colaboradores (2010) propusieron un nuevo modelo de composición y evolución de océanos primitivos. Si se considera que Tagish Lake es una meteorita carbonácea hidratada, ésta es representativa del material que pudo haber sido capturado durante la acreción planetaria. Por esta razón, se ha sugerido que este tipo de objetos fue una fuente importante de solutos en los primeros océanos.

De esta manera, y de acuerdo a la composición de la meteorita Tagish Lake, los iones de sulfato y magnesio pudieron ser los solutos más abundantes en los océanos primitivos (con edades de 4.2-3.7 Ga) (Tabla 5) (Izawa *et al.*, 2010b). En base a estos estudios, Zaia (2012) propuso un modelo de agua oceánica artificial, que sería representativa de la composición de los océanos presentes en un período de 4.2-3.8 Ga (ver procedimiento experimental).

Como ya se ha dicho antes, el primer paso para un aumento de la complejidad molecular implica la interacción entre las moléculas. Esta interacción pudo haberse visto facilitada por medio de una superficie mineral, a través del fenómeno de sorción. Por esta razón, en este capítulo se presentan los estudios de sorción de moléculas de importancia prebiótica y biológica (*i.e.* adenina, adenosina y 5'AMP) considerando una de las variables fisicoquímicas menos exploradas: la salinidad que tuvieron los océanos primitivos.

Procedimiento experimental

Materiales

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. La montmorillonita fue comprada en Acros Organics (NJ, USA). Su composición química (expresada en fracción de masa) es $\text{SiO}_2 = 54 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5.2 \%$, $\text{CaO} = 1.5 \%$, $\text{MgO} = 2.5 \%$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.4 \%$, y $\text{K}_2\text{O} = 1.5 \%$ con un área superficial específica de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Se preparó una muestra, denominada *montmorillonita 53 μm* , al pasar el material original por un tamiz de $53 \mu\text{m}$ y, posteriormente saturarlo con una disolución de cloruro de sodio (1.0 mol L^{-1}) (Carneiro *et al.*, 2016).

Para probar la sorción en diversas superficies se usaron distintos minerales (*i.e.* apatita, calcio fosfato tribásico, serpentina, calcita, montmorillonita de sodio, olivina, alófana y zeolita) que se obtuvieron por donaciones de académicos del Instituto de Geología, UNAM y del Laboratorio de Química Prebiótica, UEL (Brasil).

Determinación del valor de pH_{PZC} de los minerales

Para medir el *PZC* de los minerales empleados se utilizó el método propuesto por Ibanez *et al.* (2008). Se prepararon dos tubos Eppendorf con 100 mg del mineral. En uno de ellos se agregaron 250 μ L de agua destilada y en el otro 250 μ L de KCl (1 mol L⁻¹). Fueron agitados durante 24 horas, y enseguida se midió el pH. Para calcular el *PZC* del mineral, se utilizó la siguiente ecuación:

$$pH_{PZC} = 2(pH_{KCl}) - pH_{H_2O}$$

Agua de mar 4.0 Ga y 3.2 Ga (hidrotermal)

Para preparar agua de mar 4.0 Ga, las siguientes sustancias se disolvieron en un l de agua destilada en el orden señalado: Na₂SO₄ (0.271 g), MgCl₂·6H₂O (0.500 g), CaCl₂·2H₂O (2.50 g), KBr (0.050 g), K₂SO₄ (0.400 g), MgSO₄ (15.00 g) (Zaia, 2012).

Para preparar agua de mar 3.2 Ga (hidrotermal), las siguientes sustancias se disolvieron en un l de agua destilada en el orden señalado: NaCl (37.05 g), KBr (0.310 g), KI (0.010 g), NH₄Cl (0.610 g), SrCl₂·6H₂O (0.040 g), CaCl₂·2H₂O (6.26 g), KOH (1.07 g), NaOH (0.200 g) (Zaia, 2012).

Sorciones

Se diseñaron dos tipos de experimentos de sorción: **I)** en ausencia total de sales, usando agua destilada y **II)** con concentraciones crecientes de sales, usando el modelo de agua de mar 4.0 Ga propuesto por Zaia (2012). En este segundo caso, la concentración de la solución «agua de mar 4.0 Ga» fue del 100% del volumen total, diluida al 50% y diluida al 10% (Tabla 6). Esto se hizo con el fin de tener un gradiente de salinidad que mostrara el efecto en la sorción de las moléculas al modificar este parámetro.

Tabla 6. Diseño experimental en que se muestran las diferentes disoluciones usadas para preparar las muestras.

Muestra	Disolución
Agua de mar 100 %	5 mL de agua de mar
Agua de mar 50 %	2.5 mL de agua de mar: 2.5 agua destilada
Agua de mar 10 %	0.5 mL de agua de mar: 4.5 agua destilada
Agua destilada	5 mL de agua destilada

La sorción de los analitos fue realizada de la siguiente forma: Se prepararon tubos con 100 mg de arcilla (por quintuplicado) y se añadieron 5 mL de las disoluciones correspondientes de «agua de mar 4.0 Ga» y/o agua destilada (Tabla 6) de cada uno de los analitos en una concentración de 720 µg/mL. Los tubos se agitaron durante 24 horas, y se centrifugaron a una velocidad de 3,000 RPM durante 10 minutos. La fase acuosa se usó para hacer el análisis cuantitativo por espectrofotometría UV-Vis. El material sólido fue liofilizado y analizado por espectroscopía IR y difracción de Rayos X.

Isotermas

Con el fin de entender la capacidad de sorción de las moléculas orgánicas en la arcilla, se realizaron experimentos de isotermas de adsorción. Si bien existen innumerables modelos para describir el proceso de adsorción, se utilizaron los modelos de Langmuir y Freundlich ya que son ampliamente utilizados para describir el comportamiento al equilibrio de distintos adsorbatos sorbidos en minerales (Hashizume y Theng 2007; Benetoli *et al.*, 2008; Cleaves *et al.*, 2010; Sciascia *et al.*, 2011; Fornaro *et al.*, 2013).

Se prepararon disoluciones de adenina, adenosina y el 5'AMP en «agua de mar 4.0 Ga» y agua destilada en un intervalo de concentración de 960, 840, 720, 600, 480, 360 y 240 µg/mL. Se preparan tubos por duplicado con 25 mg de mineral (montmorillonita) y se añadieron 5 mL de analito en las concentraciones antes mencionadas. Después de agitar durante 3 horas, las muestras se centrifugaron a 3,000 RPM durante 10 minutos. La fase acuosa se usó para el análisis cuantitativo.

Modelos de isotermas

Los modelos de isoterma utilizados son representados por las siguientes ecuaciones:

Modelo de Langmuir

$$q = \frac{K_L Abs_{m\acute{a}x} C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

C_{eq} (µg mL⁻¹)= concentración al equilibrio del analitos en la arcilla

q (µg mg⁻¹)=concentración del analito sorbido en arcilla

$Abs_{m\acute{a}x}$ ($\mu\text{g mg}^{-1}$)= absorci3n máxima (límite te3rico)

K_L ($\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$)= constante de equilibrio (sorbato-sorbente)

De igual manera, el parámetro de equilibrio de *Langmuir* (R_L) da informaci3n sobre el tipo de sorci3n (Tabla 7) (Vimonses *et al.*, 2009).

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_i)}$$

C_i ($\mu\text{g mL}^{-1}$)=concentraci3n inicial del sorbato.

Tabla 7. Valores del parámetro R_L indicando el tipo de isoterma (Tomada y modificada Vimonses *et al.*, (2009).

R_L	Tipo de isoterma
>1	Desfavorable
=1	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
=0	Irreversible

Modelo de *Freundlich*

$$q = K_F C_{eq}^{1/n}$$

C_{eq} ($\mu\text{g mL}^{-1}$)= concentraci3n al equilibrio del analito en la arcilla

q ($\mu\text{g mg}^{-1}$)=concentraci3n del analito adsorbido en arcilla

n = intensidad de adsorci3n

K_F ($\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$)= capacidad de adsorci3n

Así mismo, se linealizaron los datos de cada modelo utilizado (Tabla 8) con el fin de obtener un parámetro de correlación lineal (R^2) y discernir entre cuál de ellos se describía de mejor manera el comportamiento al equilibrio de los distintos sorbatos sorbidos en la montmorillonita.

Particularmente, para el caso de Langmuir existen al menos cuatro formas de linealizar la ecuación original, donde el mejor ajuste puede depender del error en cada variable, la media ponderada de los datos, si las condiciones experimentales son representativas, entre otros parámetros (Kinniburgh, 1986; Bolster y Hornberger, 2007). En este trabajo se utilizaron los modelos linealizados señalados en la Tabla 8.

Tabla 8. Formas linealizadas de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

Modelo	Ecuación	Forma Linealizada
Langmuir	$q = \frac{K_L Abs_{m\acute{a}x} C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	<ol style="list-style-type: none"> 1 $\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_L Abs_{m\acute{a}x}} + \frac{C_{eq}}{Abs_{m\acute{a}x}}$ 2 $\frac{1}{q} = \frac{1}{K_L Abs_{m\acute{a}x} C_{eq}} + \frac{1}{Abs_{m\acute{a}x}}$
Freundlich	$q = K_F C_{eq}^{1/n}$	$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} * \log C_{eq}$

Métodos espectrométricos UV

Las lecturas de absorción fueron realizadas con espectrofotometría UV (Spectronic Genesys). Se determinó la absorbancia en la región UV ($\lambda=260$ nm) en todos los casos. Para calcular la cantidad de analito sorbido en la arcilla se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración}_{\text{disolución}} = (\text{Concentración}_{\text{inicial}}) \left(\frac{\text{Absorción}_{\text{muestra}}}{\text{Absorción}_{\text{inicial}}} \right)$$

$$\text{Concentración}_{\text{adsorbida}} = \text{Concentración}_{\text{inicial}} - \text{Concentración}_{\text{solución}}$$

$$\frac{\mu\text{g}_{\text{orgánico}}}{\text{mg}_{\text{mineral}}} = \text{Concentración}_{\text{adsorbida}} \frac{\text{Volumen disolución}}{\text{Masa mineral}}$$

Métodos espectrométricos IR

Los espectros IR se realizaron con un espectrofotómetro FT-IR Bruker modelo Vertex 70, con placa de platino. Los espectros fueron leídos de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y en un total de 10 barridos. Los espectros obtenidos fueron analizados usando el programa Origin 8.0®.

Análisis estadístico

Se realizó una prueba de Turkey para analizar las diferencias de sorción con un nivel de significancia de $p < 0.05$, usando el software Sisvar Versión 5.3.

Difracción de rayos X

Las muestras se analizaron mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo aleatorio y agregados orientados. Las preparaciones orientadas al aire se obtuvieron pipeteando algunas gotas de las suspensiones de la muestra ($< 2 \mu\text{m}$) sobre un portaobjetos de vidrio, posteriormente fueron secadas a 30 °C. La solvatación con etilenglicol de los portaobjetos se logró exponiéndolos a vapor de etilenglicol a 70°C durante un mínimo de 12 horas

(Moore y Reynolds, 1989). Las mediciones se realizaron en un difractómetro Empréan, con una tensión de aceleración de 45 V y una corriente de filamento de 30mA, utilizando radiación Cu K α , filtro de níquel y detector PixCELL 3D. Todas las muestras de polvo se midieron en un intervalo de ángulo 2 θ de 4-70° con un tamaño de paso de 0,04° y 40s de tiempo de paso. Las muestras orientadas fueron examinadas por DRX en la forma secada al aire y saturadas con etilenglicol. Las preparaciones se midieron en un intervalo de ángulos 2 θ de 4-30° con el mismo paso y el tiempo de paso de barrido que las muestras en polvo.

Simulaciones computacionales

Se realizaron modelos computacionales por métodos de mecánica molecular y semiempíricos en el programa HyperChem Versión^{8.0}®. Para encontrar las coordenadas de las estructuras moleculares, se realizaron ciclos de optimización de geometría y dinámica molecular para obtener mínimos de energía locales (tamaño de paso de 0.0001 a 298.15 K). La optimización de la geometría completa se realizó utilizando los ajustes del campo de fuerza MM⁺, algoritmo de gradiente conjugado Polak-Ribiere y un gradiente cuadrático medio (RMS) de 1E⁻⁰⁰⁵ kcal Å⁻¹ mol⁻¹. De la misma manera, las geometrías obtenidas por mecánica molecular (MM⁺) se optimizaron con métodos semiempíricos PM3 para corroborar la configuración más estable. Los espectros de IR fueron calculados con el método semiempírico PM3.

Resultados y discusión

Sorciones

Se realizaron experimentos de sorción de adenina, adenosina y 5'AMP en diferentes minerales y modelos de agua oceánica (*i.e.* 4.0 y 3.2 Ga) con el fin de investigar el comportamiento de la sorción y el mineral que posee mayor capacidad de sorción. Como se observa en la Tabla 9, la Na⁺-montmorillonita es el mineral que sorbe en mayor cantidad los compuestos orgánicos, aún utilizando «agua de mar 4.0 Ga». Como se mencionó anteriormente, su gran capacidad de sorción puede ser resultado de su gran versatilidad de cargas en superficie y bordes, así como la potencial intercalación de moléculas orgánicas en el espacio interlaminar (Lailach *et al.*, 1968a, b; Lailach y Brindley 1969; Graf y Lagaly, 1980; Winter y Zubay, 1995; Perezgasga *et al.*, 2005; Lagaly *et al.*, 2006a). Por ello, se eligió montmorillonita y sólo se utilizó para realizar los siguientes experimentos.

Se puede deducir que en principio, la falta de sorción en la mayoría de los minerales puede ser resultado de los valores del PZC del mineral y los pKa de las moléculas orgánicas (Churchill *et al.*, 2004) (Tablas 9 y 10). En otras palabras, de acuerdo a los valores de pH señalados (Tabla 9), para que hubiera una interacción electrostática entre orgánico-mineral, la carga de la molécula orgánica tendría que ser opuesta a la de la superficie mineral (Fig. 6). Sin embargo, como se muestra en las Tablas 9 y 10, en los pH's de experimentación, las cargas de los compuestos orgánicos coinciden con la carga superficial del mineral y por tanto la sorción es mínima.

Tabla 9. Concentrado de los resultados obtenidos en experimentos de sorción usando distintos minerales y análogos de agua oceánica. La esmectita (montmorillonita) absorbe en mayor proporción las moléculas orgánicas aún en presencia de una alta concentración de sales (i.e. agua de mar 4.0 Ga) Nota: valores de absorbancia (u.a.) en sobrenadante (*cursiva*) y valores de absorbancia (u.a.) de disolución control (**negritas**).

Condiciones	Analitos	Mineral							
		Apatita	Calcio Fosfato Tribásico	Serpentina	Calcita	Montmorillonit α-Na	Olivina	Allofano	Zeolitaα
Agua destilada (pH ácido≈2)	Adenina	1.372 - 1.316		1.372 - 1.345					1.373 - 1.275
	Adenosina	0.771 - 0.782							0.738 - 0.723
	5'AMP	0.616 - 0.599							0.587 - 0.068
Agua destilada (pH neutro≈6.8)	Adenina	1.372 - 1.349	1.40 - 1.403	1.372 - 1.388	1.373 - 1.337	1.373 - 0.171	1.373 - 1.354		1.373 - 1.348
	Adenosina	0.73 - 0.7309	0.76 - 0.74	0.738 - 0.767	0.738 - 0.777	0.738 - 0.13	0.738 - 0.798		0.738 - 0.744
	5'AMP	0.573 - 0.543	0.57 - 0.452	0.587 - 0.585	0.587 - 0.6	0.587 - 0.019	0.587 - 0.569		0.587 - 0.225
Agua destilada (pH alcalino ≈11.5)	Adenina	1.372 - 1.17		1.372 - 1.333					
	Adenosina	0.77 - 0.718							
	5'AMP	0.616 - 0.57							
Agua mar 4.0 (pH ácido≈3.8)	Adenina	1.372 - 1.376		1.372 - 1.442					
	Adenosina	0.77 - 0.772							
	5'AMP	0.616 - 0.576							
Agua mar 4.0 (pH disolución ≈6)	Adenina	1.372 - 1.441		1.441 - 1.415	1.441 - 1.453	1.373 - 0.378			1.231 - 1.211
	Adenosina	0.77 - 0.818		0.785 - 0.787	0.785 - 0.793	0.738 - 0.318			0.722 - 0.705
	5'AMP	0.616 - 0.589		0.511 - 0.585	0.511 - 0.603	0.587 - 0.053			0.525 - 0.518
Agua mar 4.0 (pH alcalino≈8.2)	Adenina	1.373 - 1.381		1.372 - 1.461					
	Adenosina	0.738 - 0.804							
	5'AMP	0.587 - 0.587							
Agua Hidrotermal 3.2 (pH alcalino≈12) Absorbe	Adenina					1.373 - 1.113			
	Adenosina					0.738 - 0.667			
	5'AMP					0.587 - 0.566			
		no	no	no	no	si	no	monofosfato	no

Tabla 10. Valores experimentales de los PZC de los minerales utilizados.

Mineral	PZC experimental
Apatita	6.6
Calcio fosfato tribásico	5.9
Serpentina	5.9
Calcita	4.6
Na ⁺ -Montmorillonita	≈1
Olivina	6.2
Alófana	3.8
Zeolita	2.6

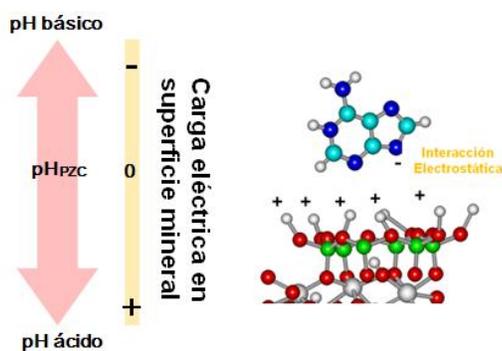


Figura 6. Relación del PZC con la carga eléctrica en la superficial mineral. Para que se dé una interacción electrostática, entre la molécula orgánica y el mineral, la carga de la molécula orgánica debe ser opuesta a la de la superficie mineral.

De igual manera, aún para el caso de la montmorillonita, en medio alcalino las moléculas orgánicas están predominantemente con carga negativa (i.e. agua hidrotermal 3.2 Ga, $\text{pH} \approx 9$), por lo cual no hay interacción electrostática con el mineral (también con carga superficial negativa). De la misma manera, ya que las moléculas orgánicas están cargadas negativamente, el proceso de intercambio catiónico con los cationes presentes en el canal interlaminar de la arcilla no ocurre y por tanto, la absorción de los compuestos orgánicos no es representativa (Perezgasga *et al.*, 2005).

Sorciones en Na-Montmorillonita

En base en los resultados anteriores, este capítulo se centró en estudiar la sorción de compuestos de ácidos nucleicos en Na^+ -Montmorillonita utilizando un análogo de «agua oceánica primitiva (4.0 Ga)». En la figura 7 es posible notar que existe una clara disminución de la sorción de las moléculas orgánicas a medida que se aumenta la concentración de sales, siendo mayor al tener el 100%. De igual manera, la Tabla II muestra el condensado de los datos experimentales.

Es notable que la sorción es claramente afectada por la concentración de sales disueltas en todos los casos. Existe una menor sorción con la disolución llamada «agua de mar 100%» y que ésta va aumentando al decrecer la concentración de sales disueltas, hasta llegar al máximo en agua destilada. Por lo tanto, cuanto mayor sea la concentración de sales, menor será la sorción de las moléculas orgánicas. Estos resultados tienen gran importancia en química prebiótica, porque al considerar un análogo del océano primitivo, la concentración de sales puede interferir en la sorción de moléculas orgánicas (Zaia, 2012).

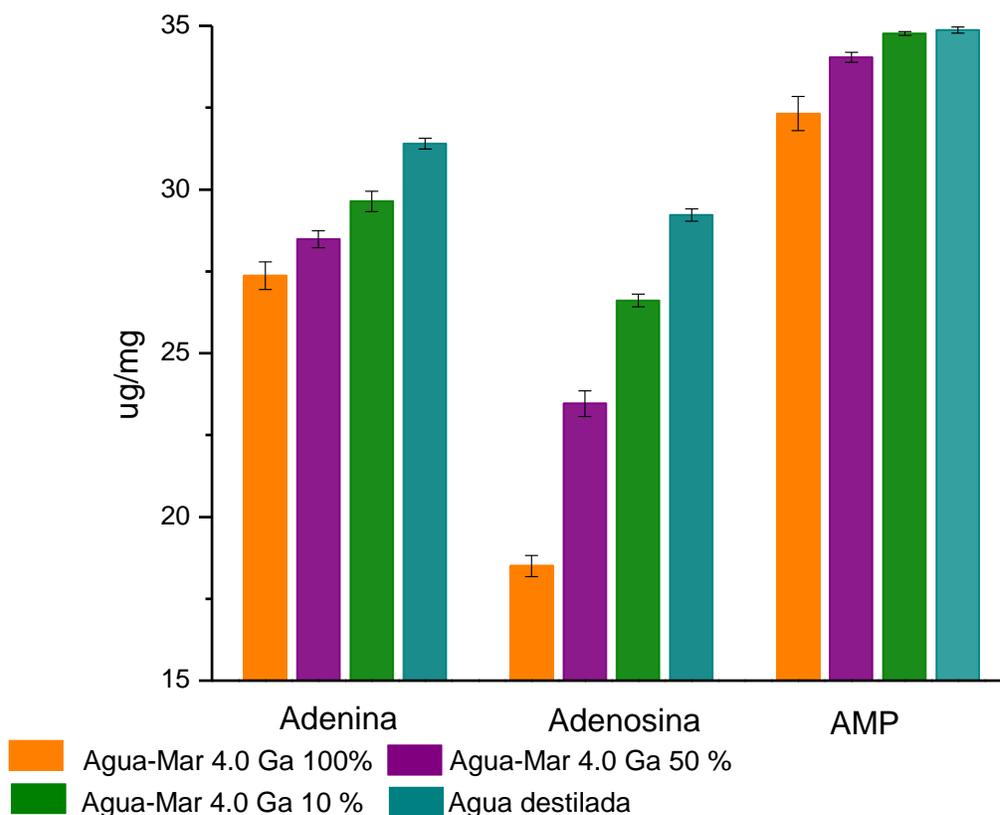


Figura 7. Grafica del efecto de la concentración de sales en la sorción de la adenina, adenosina y AMP.

Tabla II. Valores de adsorción de distintas moléculas orgánicas: adenina, adenosina y 5'AMP en Na⁺-Montmorillonita. Cantidades en µg/mg. Se muestran los resultados en agua destilada y agua de Mar 4.0 Ga.

Analito	Agua de Mar (100%)	Agua de Mar (50%)	Agua de Mar (10%)	Agua destilada	* pH
Adenina	27.37±0.42 ^{b,D}	28.48±0.26 ^{b,C}	29.64±0.31 ^{b,B}	31.40±0.16 ^{b,A}	3.9 - 4.6
Adenosina	18.50±0.32 ^{c,D}	23.46±0.39 ^{c,C}	26.61±0.19 ^{c,B}	29.22±0.19 ^{c,A}	3.4 - 4
5'AMP	32.32±0.52 ^{a,C}	34.04±0.15 ^{a,B}	34.77±0.06 ^{a,A}	34.87±0.09 ^{a,A}	2.7 - 3.4

Nota: Los valores son la media y desviación estándar de los experimentos (se hicieron por quintuplicado). En el caso de filas, los valores medios para cada concentración de agua de mar citados por letras mayúsculas distintas indican una diferencia estadísticamente significativa por la prueba de Turkey (P <0,05). Para las columnas, las moléculas con letras minúsculas distintas son estadísticamente diferentes entre sí, por la prueba de Tukey (P <0,05).

Recientemente, varios experimentos han demostrado que cuando se utilizan análogos de agua de mar con alta concentración de sales, el proceso de sorción es afectado debido a que los sitios disponibles en el mineral estarían ocupados por iones disueltos. Estos experimentos se han realizado en diferentes moléculas orgánicas en varios minerales: arcillas (Benetoli *et al.*, 2007, 2008; De Santana *et al.*, 2010; Carneiro *et al.*, 2011; Farias *et al.*, 2014), silicatos (de Souza *et al.*, 2013), zeolitas (Baú *et al.*, 2012; Anizelli *et al.*, 2015, 2016) y óxidos de hierro (Vieira *et al.*, 2011). Sin embargo, el efecto adverso también se ha demostrado. Para moléculas más grandes como los ácidos nucleicos, los cationes estarían directamente implicados en la adsorción sobre los minerales arcillosos porque pueden actuar como "puente" entre las cargas negativas del mineral y el grupo del fosfato (Franchi *et al.*, 2003). Respecto a la adenina, se ha reportado que teóricamente es posible formar complejos entre el N7 y los cationes disueltos (e.g. Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) (Anizelli *et al.*, 2014). Estos resultados sugieren que la presencia de iones puede ser un factor crucial en la sorción ya que podrían determinar las propiedades termodinámicas y de transporte de las disoluciones, por ejemplo, en fenómenos de auto-ensamblaje (Spitzer y Poolman, 2009).

Particularmente, el efecto de las sales disueltas en el proceso de sorción de moléculas orgánicas en las arcillas puede ser explicado por diversos mecanismos. Por un lado, las moléculas orgánicas pueden intercalarse en el espacio intercapa de las arcillas (*absorción*). De esta manera, los iones disueltos pueden desplazarlas a través del intercambio iónico entre las capas de silicato, y/o a través de interacciones electrostáticas con la superficie mineral y/o sitios de intercambio catiónico en las capas de silicato o los grupos Si-O y Al-O en los bordes de la arcilla (ocupando sitios disponibles) (El-Nahhal y Lagaly, 2005; El-Bayaa *et al.*, 2009; Jiang *et al.*, 2010). Por otro lado, la capacidad de formar complejos entre compuestos orgánicos y sales puede ser un factor a considerar en el proceso de sorción. En otras palabras, las moléculas orgánicas podrían estar directamente coordinadas con los iones disueltos y/o unidos por puentes de agua (determinado por el concepto HSAB (*hard and soft (Lewis) acids and bases*, por sus siglas en inglés) y eventualmente unirse a la estructura mineral. Particularmente, los iones más representativos en el análogo de agua de mar utilizado son ácidos (e.g. Mg^{2+}) y bases duras

(e.g. SO_4^{2-}), por lo que se sugiere que las moléculas orgánicas estarían unidas a los metales disueltos mediante complejos hidratados unidos por puentes de hidrógeno (Lagaly *et al.*, 2006b). Este tipo de interacciones parece ser importante en moléculas capaces de formar complejos entre las cargas negativas del mineral y el grupo del fosfato (e.g. 5'AMP) ya que los cationes pueden actuar como puentes (favoreciendo su sorción) (Franchi *et al.*, 2003). Sin embargo, en general, las interacciones entre iones disueltos y moléculas orgánicas resultan contraproducentes en el proceso de sorción debido a que el efecto de los iones parece reducir o limitar la sorción, tanto en el espacio interlaminar (absorción) como en la superficie externa (adsorción).

Por otro lado, en todos los casos el orden de sorción fue: 5'AMP > Adenina > Adenosina ($p < 0,05$). Asimismo, la Tabla II muestra que el mayor efecto de las sales disueltas se produce en la sorción de adenosina, aproximadamente una diferencia de $\approx 37\%$ entre agua de mar y agua destilada. Es posible que estas diferencias pudieran atribuirse a la propia estructura y carga de las moléculas orgánicas, y por la capacidad de unión con los bordes de la arcilla.

Lailach *et al.* (1968a), propuso diferentes mecanismos que podrían explicar la mayor sorción de bases nitrogenadas. El tamaño y la estructura planar, y la compartición de electrones *pi* del anillo aromático con los oxígenos de la cama de silicatos de la arcilla, a través de interacciones débiles. De la misma manera, la menor absorción de los nucleósidos puede deberse a que su estructura perpendicular dificulta su interacción en el canal interlaminar. Por otro lado, Hashizume *et al.* (2010) proponen que la adenina puede formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua, que a su vez están coordinadas con los iones de capa intermedia de arcillas. Con respecto a los compuestos que tienen grupos fosfato, Graf y Lagaly (1980) y Hashizume y Theng (2007) sugirieron que podrían ser adsorbidos por intercambio de ligantes con los grupos OH expuestos en los bordes rotos de la superficie.

Otro factor, relacionado con las diferencias de sorción, son las condiciones del pH próximas al *pKa* de la protonación de las moléculas (Lailach y Brindley, 1969). Es importante mencionar que los pHs de las muestras no fueron manipulados y los valores

reportados son los medidos después de la agitación (24 h). Sin embargo, todas las muestras tienen un pH relativamente ácido (Tabla 11). El pH ácido de las muestras, puede ser el resultado de la liberación de protones a partir de los monómeros de aluminio, polímeros de hidroxialuminio o grupos H_3O^+ en los bordes de los minerales y/o por la acidez de los cationes intercambiables solvatados con la consecuente liberación de protones (Sposito, 1984; Besoain, 1985). En los valores de pH medidos experimentalmente, la adenina (pKa 4.2), la adenosina (pKa 3.6) y el 5'AMP (pKa 3.8) estarían cargadas positivamente (Tabla 2).

Por lo tanto, es posible proponer que existen dos mecanismos de sorción potenciales. Por un lado, a pH ácidos, la arcilla está cargada negativamente ($\text{PZC} \approx 1$) en los bordes, al igual que la carga negativa permanente en la superficie. De esa manera, las fuerzas electrostáticas pueden actuar entre las moléculas orgánicas protonadas y la arcilla (cargada negativamente en superficie), aumentando la adsorción. El segundo posible mecanismo de sorción puede ser por intercambio catiónico entre las moléculas protonadas y el Na^+ que se encuentra en el canal interlamilar (adsorción) y/o ocupando sitios también cargados negativamente pero de valor fijo (i.e. que no varía con el pH). Perezgasga *et al.* (2005) y Carneiro *et al.* (2011) mostraron que en pH ácido la sorción de nucleobases y compuestos relacionados se produce principalmente en el canal de intercapa mediante intercambio catiónico ($\approx 60\%$). Además, respecto a la adsorción de bases nucleicas ambos autores observaron una fuerte afinidad por las cargas (negativas) de las superficies internas. Por otro lado, aunado al intercambio de ligandos del 5'AMP con la arcilla, el intercambio catiónico entre el 5'AMP protonado y los cationes intercambiables de la arcilla podría favorecer aún más su sorción (Banin *et al.*, 1985).

Isotermas

Se realizaron isotermas de adsorción para tener una mejor comprensión del efecto de la concentración de las moléculas sobre la montmorillonita, y además comparar con el

efecto de las sales presentes en el «agua de mar 4.0 Ga» en la sorción. Es importante mencionar que los modelos de isotermas no proporcionan información sobre el mecanismo de sorción, sin embargo, pueden ayudar a describir la capacidad de sorción del mineral.

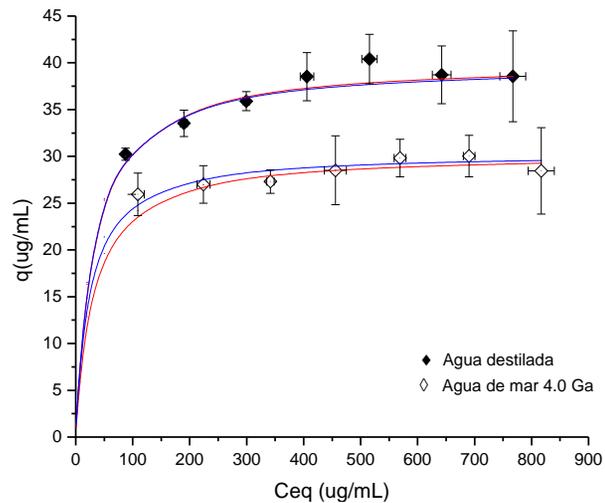
Como se muestra en la Fig. 8, es notable que para el caso de la adenina, la isoterma en agua destilada presentan una pendiente inicial suave que podría corresponder con una isoterma tipo L (*low*), mientras que en agua de mar presenta una pendiente muy pronunciada que correspondería a una isoterma tipo H (*high*), y sugeriría una alta afinidad del mineral por la adenina. La sorción de adenosina en agua destilada presenta una pendiente tenue similar a una isoterma tipo L (*low*), lo cual sugiere que si bien existe una afinidad importante entre adsorbato y el mineral a bajas concentraciones, a altas concentraciones disminuye la superficie adsorbente (producto del exceso de la cantidad de sorbato adsorbido) y por ende se alcanza un máximo en la sorción. Por otro lado, los datos de la adsorción de adenosina en presencia de sales disueltas (considerando los errores experimentales) pueden ser ajustados a una isoterma tipo S, la cual se caracteriza por tener una pendiente inicial tenue, y un incremento a altas concentraciones. Esto demuestra que la afinidad de la montmorillonita por la adenosina es menor en presencia de sales disueltas producto de la competición por los sitios de sorción del mineral entre el orgánico y los iones, y solo es significativa a altas concentraciones. Finalmente, la adsorción de AMP tanto en presencia de sales como en agua destilada muestra una isoterma tipo L y la mayor capacidad de adsorción de las tres moléculas orgánicas empleadas.

En notable que la concentración adsorbida en presencia de las sales disueltas es menor en todos los casos. Como se mencionó anteriormente, la capacidad de sorción de las distintas moléculas empleadas por la montmorillonita es el resultado de la suma de distintos factores, dentro de los cuales, los iones pueden estar interfiriendo directamente.

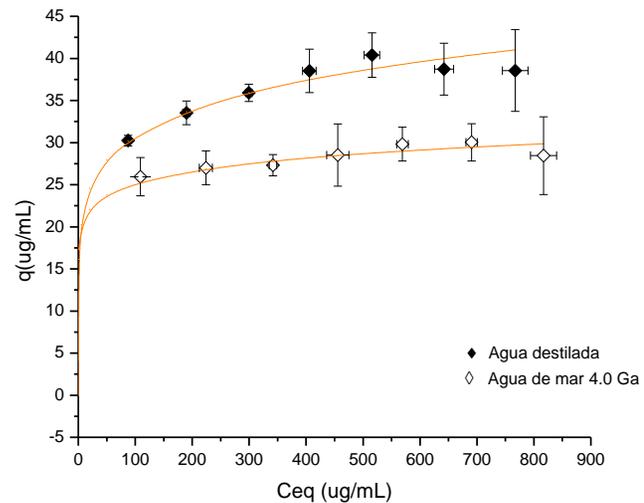
La afinidad que muestra el mineral por las moléculas orgánicas puede ser resultado de la capacidad de la arcilla de interaccionar por cargas electrostáticas con las moléculas orgánicas protonadas. De este modo, la presencia de cationes en la disolución (*i.e.* Na⁺,

Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) puede afectar la adsorción de los orgánicos en los bordes de la montmorillonita (en los pH medidos están cargados negativamente), así como en los sitios de carga negativa permanente de la arcilla (debido a la mayor concentración del Mg^{2+} en el análogo de agua oceánica utilizado, este cation competiría favorablemente). La interacción de cargas opuestas favorecería la acumulación de estos cationes en superficie y dificultaría la interacción entre orgánico-mineral. Recientemente, utilizando el mismo modelo de análogo de océano primitivo, Carneiro *et al.* (2016) demostraron que existe un decremento de los cationes presentes en disolución, y por tanto son sorbidos por el mineral (e.g. montmorillonita 53 μm). Asimismo, el incremento de la fuerza iónica conllevaría al aumento del potencial electrostático del plano de adsorción (haciéndolo más positivo) (Bolan *et al.*, 1986) resultando en una disminución de la sorción de las moléculas orgánicas protonadas. Además, los cationes en solución (e.g. Mg^{2+}) estarían involucrados en mecanismos de intercambio catiónico en el canal interlaminar de la arcilla. Particularmente, el intercambio catiónico puede ser el mecanismo que afecte en mayor medida la absorción de las moléculas orgánicas dado que se ha reportado que la absorción de las tres moléculas empleadas es del $\approx 60\%$ en el canal interlaminar (Perezgasga *et al.*, 2005). Por otro lado, el incremento de la fuerza iónica puede afectar la interacción entre el orgánico y la superficie disminuyendo las fuerzas electrostáticas, puentes de hidrógeno, y/o la interacción de electrones de los anillos aromáticos debido al efecto pantalla de iones de la disolución (Kyriakopoulos *et al.*, 2006; Sposito, 2008).

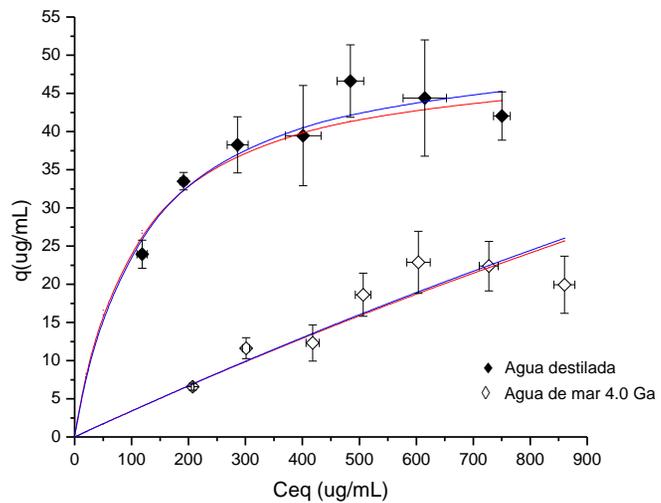
Adenina Langmuir



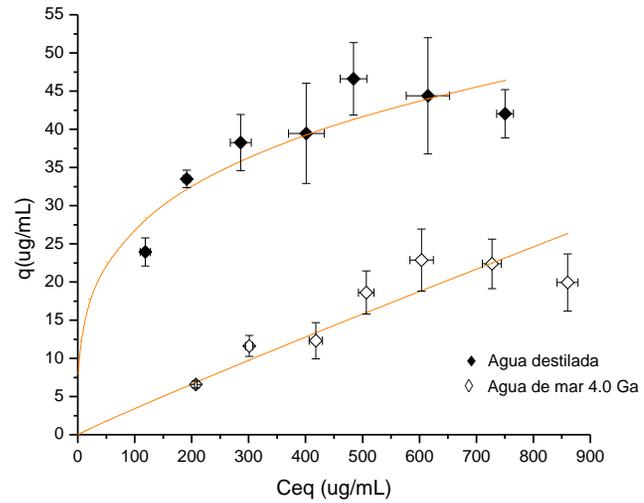
Adenina Freundlich



Adenosina Langmuir



Adenosina Freundlich



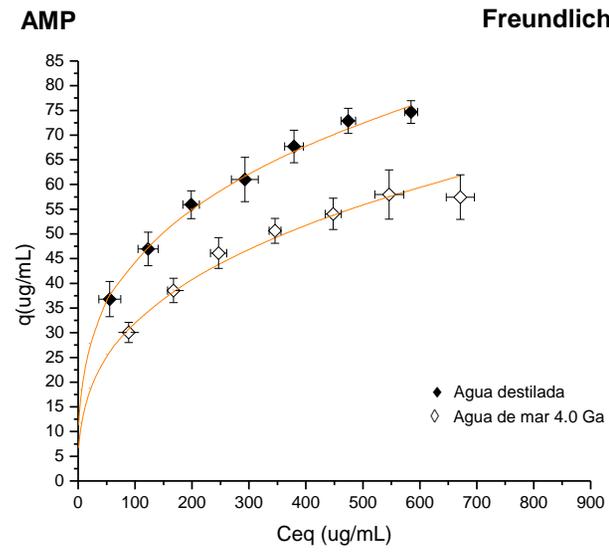
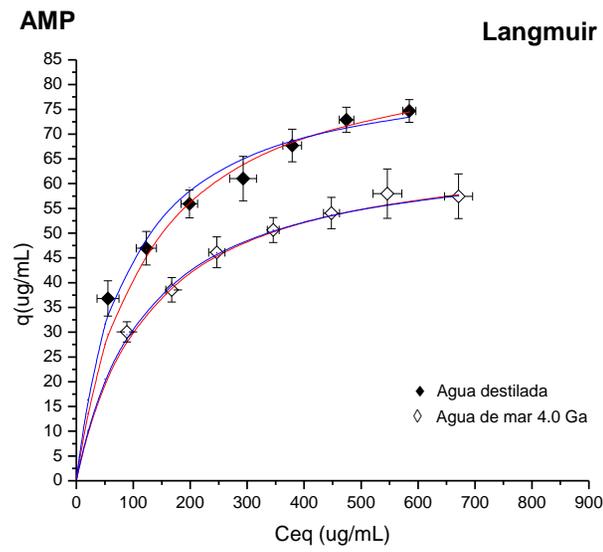


Figura 8. Isothermas de adsorción. Puntos: Datos experimentales Líneas: Modelo teórico (---) Langmuir a partir de las constante obtenidas de la linealización I (---) Langmuir a partir de las constante obtenidas de la linealización II (---) Freundlich (Ver Tabla 8).

Se utilizaron los modelos de Langmuir y Freundlich para describir el comportamiento al equilibrio de los analitos sorbidos ya que estos modelos son ampliamente utilizados en este tipo de experimentos (Hashizume y Theng 2007; Benetoli *et al.*, 2008; Cleaves *et al.*, 2010; Sciascia *et al.*, 2011; Fornaro *et al.*, 2013). Particularmente, para el caso de Langmuir existen al menos cuatro formas de linealizar la ecuación original, donde el mejor ajuste puede depender del error en cada variable, la media ponderada de los datos, si las condiciones experimentales son representativas, entre otros parámetros (Bolster y Hornberger, 2007; Kinniburgh, 1986). En este trabajo los datos experimentales se linealizaron de acuerdo a las formas lineales reportadas en la Tabla 8.

Con el fin de discernir entre qué modelo se describía de mejor manera el comportamiento al equilibrio, se utilizó el mejor valor de correlación lineal (R^2) de los modelos utilizados. Las Tablas 12 y 13 muestran los resultados de los modelos de isotermas y sus coeficientes (para ambos modelos: el ajuste de Langmuir y el de Freundlich). En general, los resultados de los experimentos son consistentes con el modelo de Langmuir, ya que tienen un mejor ajuste lineal ($R \approx 0.99$) en comparación con el modelo de Freundlich ($R < 0.99$).

Tabla 12. Parámetros de *Langmuir* calculados a partir de la linealización de la ecuación del modelo para los compuestos orgánicos adsorbidos en Na+Montmorillonita.

Agua destilada					
Analito	R^2	b ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	K_L (L/g)	R_L	pH*
Adenina	0.997	40.161±0.88	34±4	0.039	≈4.34
Adenosina	0.973	49.975±3.40	9.95±2	0.122	≈4.43
5'AMP	0.995	88.574±2.44	9±0.9	0.134	≈3
Agua de mar 4.0 Ga					
Analito	R^2	b ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	K_L (L/g)	R_L	pH
Adenina	0.995	30.303±0.84	37±0.12	0.036	≈4.34
Adenosina	0.346	62.111±30.59	0.19±0.09	0.698	≈4.01
5'AMP	0.997	68.260±1.39	8±0.4	0.148	≈2.87

Nota: Los resultados son reportados como la media ± error estándar. Cada resultado es la media de tres experimentos por duplicado * Los valores de pH son los medidos después de que las muestras fueron agitadas 3 h.

Table 13. Parámetros de *Freundlich* calculados a partir de la linealización de la ecuación del modelo para los compuestos orgánicos adsorbidos en Na+Montmorillonita

Agua destilada				
Analito	R^2	n	K_f	pH
Adenina	0.974	7.125±0.48	16.146±0.282	≈4.34
Adenosina	0.721	3.773±0.93	8.031±1.391	≈4.01
5'AMP	0.988	3.370±0.15	11.472±0.37	≈2.87
Agua de mar 4.0 Ga				
Analito	R^2	n	K_f	pH
Adenina	0.77	12.288±2.66	17.302±0.632	≈4.34
Adenosina	0.93	1.059±0.12	0.044±0.008	≈4.01
5'AMP	0.96	2.954±0.21	6.822±0.49	≈2.87

Nota: Los resultados son reportados como la media ± error estandar. Cada resultado es la media de tres experimentos por duplicado * Los valores de pH son los medidos después de que las muestras fueron agitadas 3 h.

El proceso de adsorción se puede expresar en una simple ecuación para entender los valores de la constante de Langmuir.

$$\text{Arcilla (fase sólida) + Analito (fase líquida) = Complejo arcilla-analito}$$

Si el equilibrio se desplaza al lado derecho, la adsorción es favorable y por lo tanto, la constante de equilibrio será mayor que 1.

Con excepción de la adenosina en agua de mar 4.0 Ga, los resultados de los experimentos de isotermas de sorción, tanto en agua destilada como en agua de mar, mostraron que la constante de equilibrio (K_L) es mayor que 1. Esto implica que existe una tendencia hacia la formación del complejo arcilla-analito. Los valores entre 0.036 y 0.148 del parámetro de equilibrio (R_L) también indican que la adsorción de compuestos orgánicos sobre arcilla es favorable tanto en agua destilada como en agua de mar 4.0 Ga (Tabla 12). Estos valores son consistentes con otros trabajos en los que se ha estudiado la adsorción sobre arcillas y otros minerales (Hashizume y Theng 2007; Benetoli *et al.*, 2008; Cleaves *et al.*, 2010; Sciascia *et al.*, 2011; Fornaro *et al.*, 2013) .

Cabe resaltar que los valores calculados para la constante de equilibrio (K_L) de la adenina son los más altos, de entre los compuestos orgánicos probados. Esto podría ser el

resultado de la forma en que ocurre la adsorción de adenina. Un posible mecanismo de adsorción de adenina sobre montmorillonita puede ocurrir por el apilamiento de la base nitrogenada sobre la superficie basal y el canal interlaminar de la arcilla compartiendo electrones π (Lailach *et al.*, 1968a). Por lo tanto, esta disposición planar sugeriría una adsorción homogénea sobre la arcilla, y ello explicaría los valores altos de la constante de Langmuir.

El parámetro b (*límite teórico de la cantidad máxima adsorbida*), puede describir ciertas características de la capacidad de adsorción. En general, los valores para las disoluciones de agua de mar son menores respecto al agua destilada, excepto para la adenosina (Tabla 12). El modelo de Langmuir asume una adsorción en monocapa, la cual contiene un número finito de sitios disponibles. Un valor inferior de b en los experimentos de agua de mar implicaría que la adsorción es menor porque las sales disueltas están ocupando sitios disponibles del mineral, y por ende disminuyen la capacidad de sorción del orgánico.

Por otro lado, aún teniendo un coeficiente de correlación lineal de ≈ 0.93 en el modelo de Freundlich (Tabla 13), la sorción de adenosina en presencia de mar parece no ajustarse de manera adecuada (Fig. 8). Lailach *et al.* (1968a) sugirieron que la estructura (*i.e.* perpendicular) y el tamaño de la adenosina afecta su sorción en montmorillonita comparado con la base nucleica sola (*i.e.* adenina). De esta manera, aunado al efecto estérico de la adenosina, la ocupación de sitios de intercambio catiónico en la superficie de la arcilla, la acumulación de cationes en superficie (e.g. Mg^{2+}), así como desplazamiento por intercambio catiónico en el canal interlaminar, disminuiría de manera considerable la sorción del nucleósido.

Espectrometría IR

Se realizaron análisis de los espectros infrarrojos de las muestras liofilizadas para comprender de mejor manera la interacción entre los grupos químicos de la base nitrogenada, el nucleósido y el nucleótidos con la estructura de la arcilla. De igual manera, se calcularon los espectros de IR teóricos (usando el programa *Hyperchem*^{8.0}®, y un modelo semiempírico PM3) de los controles y de las muestras sorbidas en agua destilada con el fin de compararlos con los valores experimentales. La Tabla 14 muestra los valores de las bandas de absorción más representativas de los controles de los analitos. Los valores de los modelos teóricos son similares a los reportados en la bibliografía y los calculados experimentalmente. De esta manera, es posible considerar que el diseño de las moléculas orgánicas (realizado en vacío) provee resultados consistentes con los experimentales. Aunque este modelo se hizo al vacío, se esperaría que al acoplar una estructura simple de la celda unidad de la montmorillonita y moléculas de agua, los valores de las bandas de absorción de IR de los compuestos, así como la configuración más estable del sistema, puedan ser consistentes y representativos, con los datos experimentales.

El espectro IR experimental de la adenina, adenosina y 5'AMP absorbidas en la esmectita en la región entre 1400 y 2000 cm^{-1} se muestra en la Figura 9. En particular, las bandas de 1600 y 1668 cm^{-1} de la adenina (Fig. 9A) se pueden atribuir a la extensión del enlace C = N y el enlace NH_2 del anillo de purina, respectivamente. De la misma manera, las bandas de adenosina en 1604 y 1664 cm^{-1} (Fig. 9B) y 1592 y 1642 cm^{-1} del 5'AMP (Fig. 9C) podrían atribuirse a los mismos enlaces (Mathlouthi *et al.*, 1984; Jankovics *et al.*, 2002; Benetoli *et al.*, 2008; Carneiro *et al.*, 2011; Colthup, 2012; Anizelli *et al.*, 2014). El espectro infrarrojo de la Na^+ montmorillonita mostró una banda en 1630 cm^{-1} , la cual está relacionada con las moléculas de agua coordinadas con los cationes intercambiables de la arcilla (Theng, 1974; Porubcan *et al.*, 1978).

El espectro infrarrojo de las muestras sorbidas tanto en agua destilada como en agua de mar mostraron bandas de adsorción similares. En todos los casos, la banda

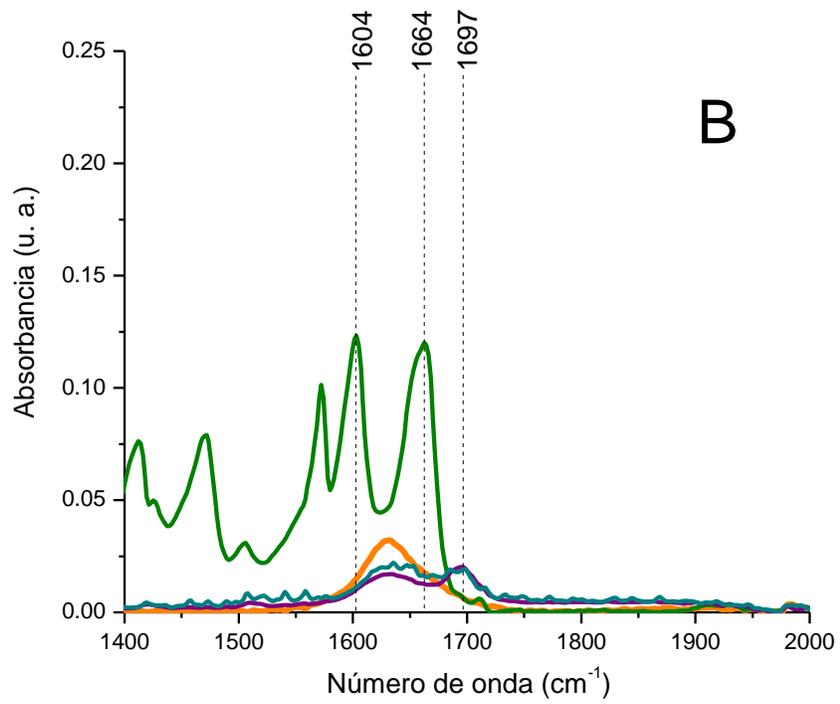
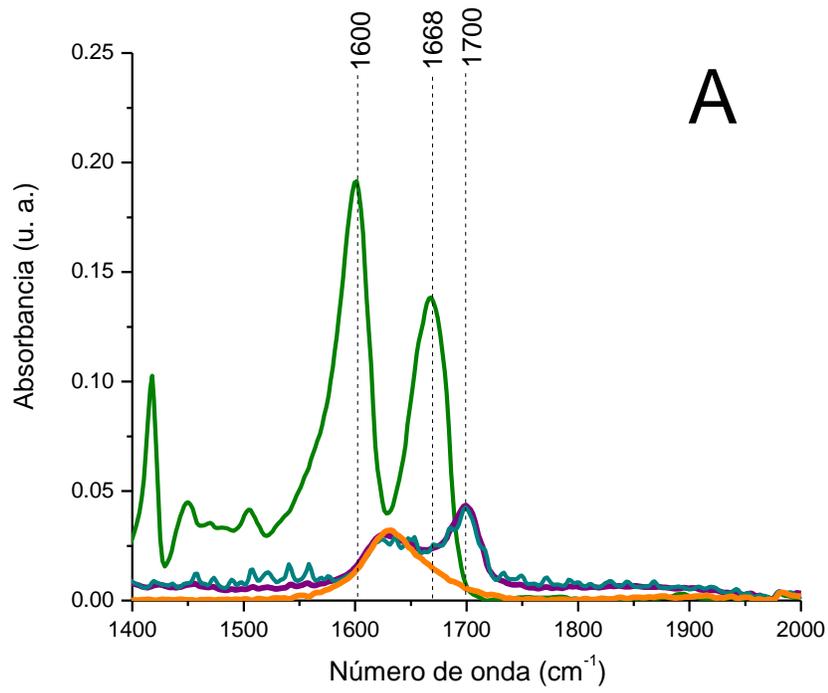
atribuida al NH_2 se desplaza a $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$. Estos datos sugieren que la interacción entre la adenina, adenosina y 5'AMP puede ocurrir a través del grupo NH_2 (Benetoli *et al.*, 2008; Carneiro *et al.*, 2011; Colthup, 2012). El corrimiento de esta banda puede ser resultado de la carga positiva en grupos vecinos (*i.e.* N1) respecto al NH_2 (Angell, 1961), y sugiere que las moléculas están alineadas con el grupo C- NH_2 a lo largo de la superficie (Kundu *et al.*, 2009). Por otro lado, el desplazamiento de la banda de 1600 a 1630 cm^{-1} podría estar sobreestimada, ya que es la banda relacionada con el agua que está coordinada con los cationes en el canal de la arcilla. De hecho, la ausencia de la banda de 1630 cm^{-1} sugeriría la interacción del compuesto orgánico con la arcilla, en el canal interlamilar, reemplazando los iones intercambiables (Porubcan *et al.*, 1978). Sin embargo, no se puede descartar que el enlace C=N podría estar involucrado (es decir, es probable que la interacción ocurra con la estructura total más que por grupos individuales (*e.g.* $\text{R}_1\text{-C=N-R}_2$) (Colthup, 2012).

Por otra parte, el pH parece ser el parámetro que más afecta el proceso de sorción. En particular la protonación de N1 del anillo imidazol en la adenina y los compuestos relacionados, estaría relacionado con la absorción en el canal de la arcilla por intercambio catiónico y/o por la fuerte afinidad por las cargas de las superficies internas (Graf y Lagaly, 1980; Banin *et al.*, 1985; Perezgasga *et al.*, 2005; Carneiro *et al.*, 2011).

Debido a que los espectros en agua destilada y agua de mar no muestran diferencias apreciables, no es posible determinar si existe un efecto sobre la sorción por la presencia de sales por espectroscopia IR (Fig. 9). Sin embargo, se ha señalado que es posible formar complejos entre los metales disueltos y las estructuras orgánicas que eventualmente pueden modificar la interacción con el mineral (Anizelli *et al.*, 2014).

Tabla 14. Valores experimentales y teóricos de la bandas de absorción en IR de los compuestos orgánicos empleados. Referencias ¹Anizelli *et al.* (2014), ²Mathlouthi *et al.* (1984) y ³Jankovics *et al.* (2002).

Adenina				Adenosina				5'AMP			
Experimental	Modelo teórico	Asignaciones	Referencias	Experimental	Modelo teórico	Asignaciones	Referencias	Experimental	Modelo teórico	Asignaciones	Referencias
1416	1415	N=CH	1420 ¹ ,1417 ²	1411	1408	R	1411 ²	1418	1423	---	---
1450	1453	Anillo imidazol C=N	1453 ¹	1426	---	A	1425 ²	1457	1449	Purina	1480 ³
1469	1476	Anillo imidazol, C=N	1470 ¹ , 1469 ²	1470	1474	A	1475 ²	1504	---	---	---
1506	1505	C-N9-H	1510 ¹ , 1507 ²	1504	1526	A	1505 ²	1556	1549	Purina	1581 ³
1600	1617	C=N, C=C	1606 ¹ , 1601 ²	1572	1575	C=C	1573 ²	1591	1586	Purina	1603 ³
1670	1679	NH ₂	1675 ¹ , 1674 ²	1603	1621	A	1605 ²	1639	1619	NH ₂	1640 ³
				1661	1670	A	1665 ²	1692	1654	---	---
								1755	1775	---	---



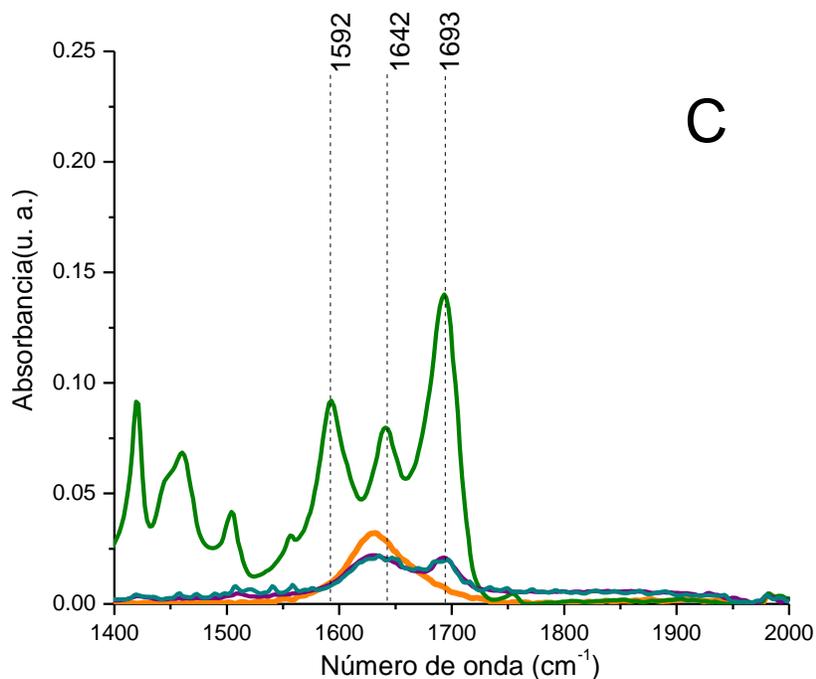


Figura 9. Espectros de IR de A) adenina B) adenosina C) 5' AMP en montmorillonita. (---) control montmorillonita, (---) control compuesto orgánico, (---) absorción en agua de mar 4.0 Ga, (---) absorción e agua destilada. Para detalles de las bandas asignadas en cada caso, consultar la Tabla 13.

Modelación molecular

Con el fin de obtener información sobre las interacciones entre las moléculas orgánicas, los iones disueltos y el mineral, se realizaron simulaciones computacionales utilizando el software *Hyperchem*^{8.0}®. De manera muy general, la modelación molecular utiliza modelos matemáticos para predecir e interpretar diversas propiedades moleculares. Dentro de las técnicas de simulación esta la dinámica molecular (MD). La dinámica molecular usa las ecuaciones del movimiento de Newton para predecir el desplazamiento de los átomos/moléculas a través del tiempo bajo ciertas condiciones. La predicción de la

interacción entre un grupo de átomos y/o moléculas dependerá de cómo se solucionen las ecuaciones de movimiento: utilizando estrategias de mecánica molecular o mecánica cuántica (métodos semiempíricos) (Kukol, 2008; Hospital *et al.*, 2015).

A grandes rasgos, la mecánica molecular es resultado del uso de las ecuaciones del movimiento de Newton para explicar la interacción entre un grupo de átomos unidos por enlaces elásticos. La interacción entre átomos es a través de funciones de energía potencial, la cual depende de la longitud de enlace, ángulo de enlace, torsión del ángulo, e interacciones intermoleculares (e.g. fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno). En general, en estos cálculos las fuerzas de los átomos son funciones de su posición. En tanto que los métodos semiempíricos involucran la solución de la ecuación de Schrödinger a partir de diversas aproximaciones, con el fin de describir las propiedades electrónicas de los átomos/moléculas. Son llamados semiempíricos porque consideran parámetros derivados de experimentos completándolos con simplificaciones que incluyen electrones de valencia (Leszczynski, 2012; Thiel, 2014).

Dado que este desplazamiento está en función de la interacción entre las moléculas, hay distintas aproximaciones. La mecánica molecular utiliza una función de energía potencial asociada a un campo de fuerza (MM⁺), en tanto que los modelos semiempíricos (PM3) introducen parámetros basados en datos moleculares (e.g. densidad electrónica).

Como punto de partida, se realizaron modelos que consideraron una molécula orgánica y ocho moléculas de agua (proporción 1:10424/1300 en el experimento) y una capa tetraédrica de la celda unidad de la montmorillonita en el modelo semiempírico PM3. La evolución del sistema se graficó en términos de energía total con el fin de determinar la configuración más estable (Fig. 10). En todos los casos, las moléculas orgánicas interaccionan de manera coplanar a la superficie producto de la compartición de electrones π entre los electrones desapareados de los oxígenos presentes en la cama de silicatos y los electrones resonantes en los anillos de las moléculas orgánicas.

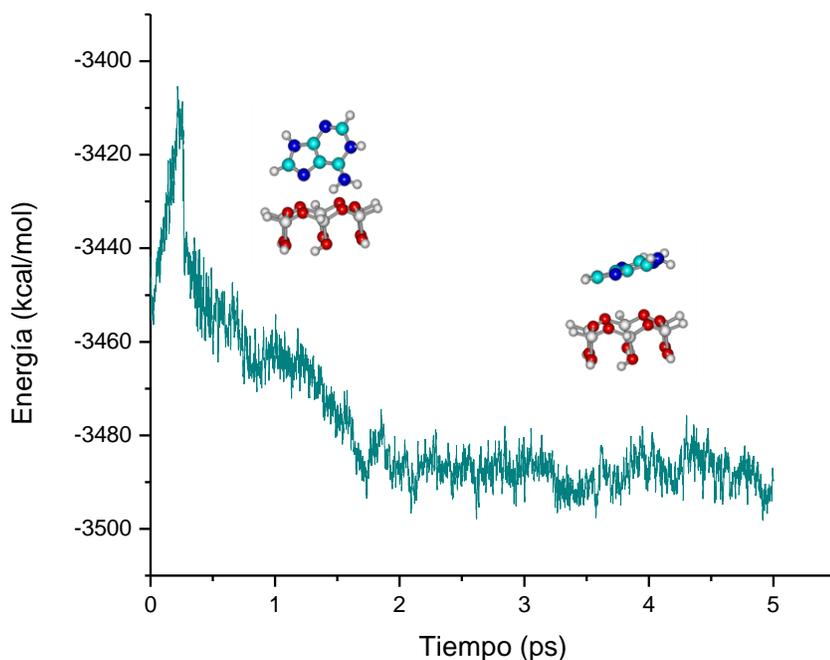


Figura 10. Evolución de la energía total producto de la interacción entre la adenina y cama de silicatos.

Como primera aproximación, se realizaron modelos en el vacío minimizando la interacción entre las moléculas orgánicas y la superficie de la montmorillonita colocando la molécula orgánica a una distancia de $\approx 4.5 \text{ \AA}$ (Fig. I I A). De la misma manera, se realizaron modelos en presencia de sales. Ya que los iones SO_4^{-2} y Mg^{2+} dominan la composición del análogo de «agua de mar 4.0 Ga» utilizado, son los únicos que se tomaron en cuenta en las simulaciones (Fig. I I C). Después de combinar ciclos de optimización de geometría y de dinámica molecular en el campo de fuerza MM^+ , se obtuvieron valores mínimos de energía local y la configuración más estable del sistema. De la misma manera, las geometrías optimizadas obtenidas por la mecánica molecular MM^+ fueron optimizadas con el método semiempírico PM3. En todos los casos, las simulaciones obtenidas sugirieron que la configuración planar y/o coplanar a la superficie es la interacción más estable entre las moléculas y la superficie de la montmorillonita (Fig. I I B).

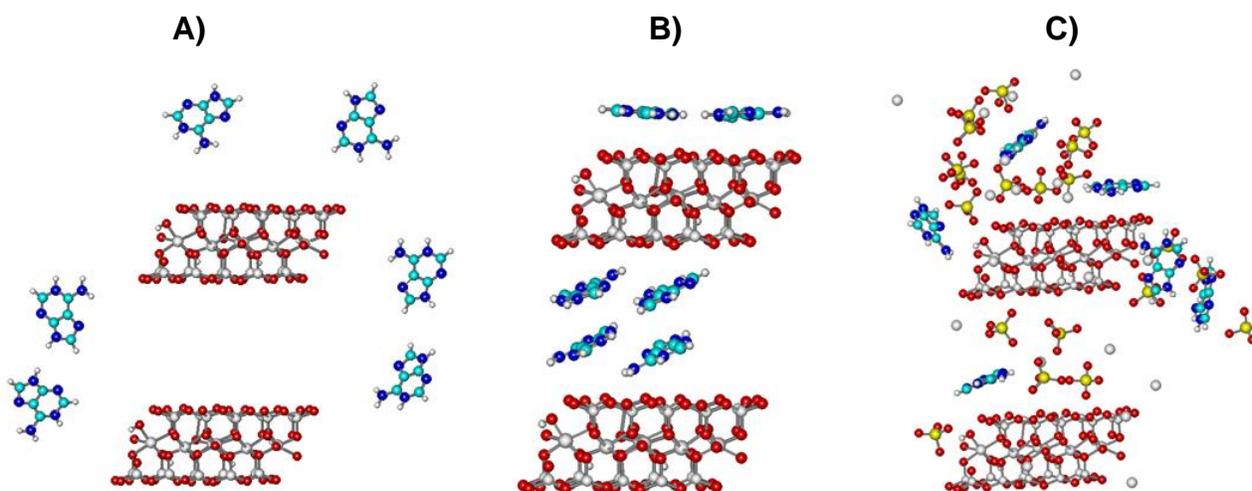


Figura 11. Simulaciones de dinámica molecular en campo de fuerza MM⁺ realizadas en el software HyperChem Version 8.0.® **A)** Las distancias utilizadas para minimizar la interacción entre las moléculas orgánicas y la superficie inorgánica fueron de ≈ 4.5 °A **B)** La configuración más estable entre la adenina y la superficie del mineral es en un arreglo planar **C)** Se muestra el efecto de los iones en el proceso de adsorción de la adenina en la montmorillonita.

Como se muestra en la Fig. 11B, el mecanismo de adsorción de la adenina sobre la montmorillonita puede ser a través de un mecanismo de «apilamiento de la base» mediante la interacción de electrones- π . Estos resultados coinciden con otros estudios computacionales. Mignon y colaboradores (Mignon *et al.*, 2009) muestran que una «orientación cara a cara» tiene la mínima interacción energética entre los ácidos nucleicos y la superficie de la montmorillonita. Swadling *et al.* (2010) obtuvieron el mismo comportamiento con los oligómeros de RNA. Además, esta conformación dispuesta en planos ha sido sugerida en otros minerales (Cohn *et al.*, 2001; Sowerby *et al.*, 2001) a través de un mecanismo entre el anillo de adenina por medio de interacciones débiles (e.g fuerzas de van der Waals). En la adenosina, el anillo de la nucleobase domina las interacciones con el mineral, sin embargo, es posible otra configuración, la orientación perpendicular de la molécula sobre la superficie mineral. En el caso del 5'AMP, la capacidad de adsorción en el espacio de interlaminar era considerablemente más baja que

la de los otros compuestos orgánicos, posiblemente porque el 5'AMP es la molécula de mayor tamaño. Sin embargo, las simulaciones sugieren que las interacciones entre los bordes de la estructura de esmectita de montmorillonita y el grupo de fosfato pueden ser responsables de la adsorción y, por tanto, podría ser el mecanismo que domina la interacción orgánico-inorgánica (Graf y Lagaly, 1980).

En presencia de los iones inorgánicos mencionados anteriormente, las simulaciones mostraron que los metales disueltos interfieren en el proceso de adsorción. La Fig. 11C muestra que es posible que exista una competición por los sitios vacantes en el canal interlaminar entre los iones sulfato y/o magnesio que a su vez desplazan a la adenina. Aunque aún es posible el apilamiento de la base nucleica sobre la superficie, las moléculas de adenina podrían experimentar interferencia por los iones antes mencionados. En el caso de la adenosina, el efecto de interferencia es más notable (no se muestra figura). Particularmente, la adsorción de 5'AMP en presencia de iones inorgánicos parece no ser afectada, e incluso podría ser favorecida. (Franchi *et al.*, 2003) sugieren que los cationes divalentes pueden formar «puentes» entre los grupos fosfatos con los bordes de los minerales, mejorando así el mecanismo de adsorción.

Es importante mencionar que es necesario continuar con estos modelos para obtener simulaciones más realistas considerando factores tales como: intercambio iónico, formación de puentes de hidrógeno, intercambio de ligandos y fuerzas electrostáticas. Nuestros resultados, apoyan la idea de que, en general, los iones inorgánicos disueltos disminuyen la capacidad de interacción entre los compuestos orgánicos y la arcilla.

Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras sorbidas en presencia de sales disueltas (Fig. 12) muestran picos que corresponden al mineral hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Esta mineral se está precipitando a partir de sulfato de magnesio, la que se encuentra en

mayor concentración en nuestro modelo. Utilizando otros minerales y modelos de análogos de agua oceánica, Vieira *et al.* (2011) y Carneiro *et al.* (2016) detectaron la presencia de sales en los difractogramas de rayos X. Estos resultados sugieren que las sales disueltas pueden formar precipitados en el mineral.

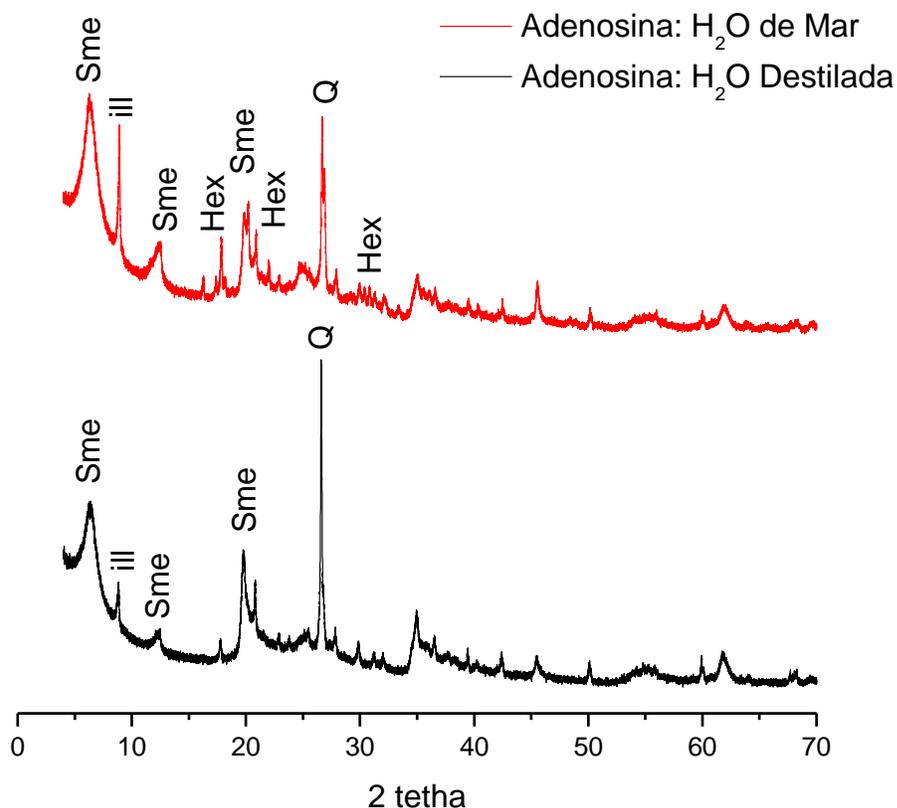


Figura 12. Difractogramas de las muestras de adenosina sorbida en agua destilada y agua de mar. Es posible notar que el difractograma de la muestra absorbida en agua de mar presenta picos característicos de la hexahidrita. Leyenda: Sme Esmectita ill Illita Hex Hexahidrita

Para ambas muestras de arcilla (polvo aleatorio y agregados orientados) se determinaron dos parámetros para las lecturas: la separación d de la capa basal ($d001$), que representa el espesor de la capa de silicato y la "cristalinidad". Este último se midió como el ancho a la mitad del pico ($FWHM$, por sus siglas en inglés), y está relacionado con

variaciones del tamaño del cristal e imperfecciones de los cristales, ambos contribuyen a la ampliación de los picos de difracción. Estos valores (d_{001} y $FWHM$) son claramente afectados por la presencia de agua de mar y presentan rangos específicos para cada molécula orgánica (adenina, adenosina, 5'AMP) (No se muestra figura).

Para los agregados orientados, el valor de espaciado d del pico basal d_{001} de la esmectita es siempre mayor para las muestras saturadas con sales que para las muestras tratadas con agua destilada (Fig. 13). Este resultado sugiere que las sales penetran en el espacio interlaminar y, en consecuencia, limitan la intercalación de las moléculas orgánicas sobre la arcilla. Las muestras orientadas (secadas al aire y glicoladas) proporcionan información esencial para verificar que las sales estaban realmente dentro del canal de la capa intermedia. Las variaciones se muestran en las Figuras 13 y 14, donde el $FWHM$ se representa frente a la distancia interplanar (d). La muestra secada al aire de montmorillonita más adenina con o sin sales muestra valores similares d y $FWHM$ (Fig. 13). Este resultado sugiere que la adenina está perfectamente intercalada en la arcilla y limita la interacción con las sales. En el caso de la montmorillonita glicolada tratada con adenina y agua destilada, los valores de d y $FWHM$ son menores en comparación con la misma muestra en presencia de agua de mar (Fig. 14). Esto sugiere que la intercalación de etilenglicol es más difícil ya que la adenina ocupa gran parte de los sitios disponibles en el canal interlaminar (debido a su estructura plana), y no puede desplazarse fácilmente. Sin embargo, en presencia de sales disueltas, el etilenglicol puede penetrar parcialmente en el espacio de la capa intermedia y, en consecuencia, la distancia de la capa intermedia aumenta y la "cristalinidad" disminuye (Zipkin *et al.*, 1962). Estos resultados confirman que las sales disueltas están dentro del canal de la capa intermedia y por lo tanto compiten con las moléculas orgánicas por los sitios disponibles.

En el caso de la adenosina, las muestras secadas al aire y glicoladas con sales muestran un mayor valor de distancia interplanar que las muestras tratadas sólo con agua destilada. La muestra glicolada con agua de mar muestra una expansión completa, comparable a la obtenida para la muestra de montmorillonita estándar (Fig. 14). Este resultado sugiere que el etileno-glicol puede desplazar las moléculas de adenosina

previamente absorbidas, debido a que esta molécula está débilmente unida (probablemente por su estructura) en el espacio intercalar de la montmorillonita y por tanto, es fácilmente extraíble.

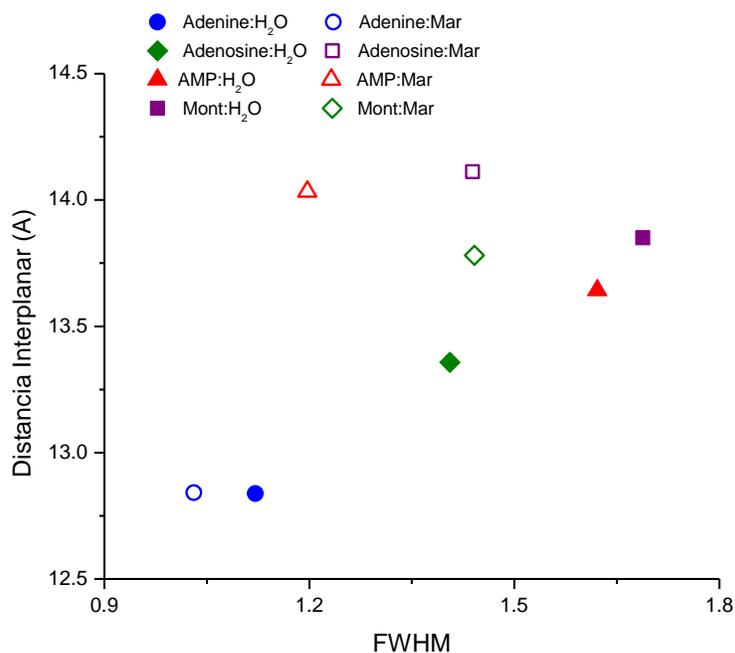


Figura 13. Gráfica de FWHM vs. distancia interplanar de los agregados orientados. Es notable que, en general, las muestras que son absorbidas en presencia de sales tienen valores más altos del ensanchamiento de la distancia interplanar. Esto sugiere que las sales están intercaladas en el espacio interlamina y por tanto pueden limitar la absorción de las moléculas orgánicas.

Los valores de d_{001} y FWHM para el 5'AMP en las muestras secadas al aire y glicoladas muestran valores comparables con los obtenidos para los estándares (con o sin sales respectivamente), indicando que el canal no se ve afectado por la presencia de 5'AMP. Particularmente, el 5'AMP es una molécula muy grande y probablemente no está intercalada directamente en el canal, y se absorbe mayormente en la superficie externa o en los bordes de la arcilla (Graf y Lagaly, 1980).

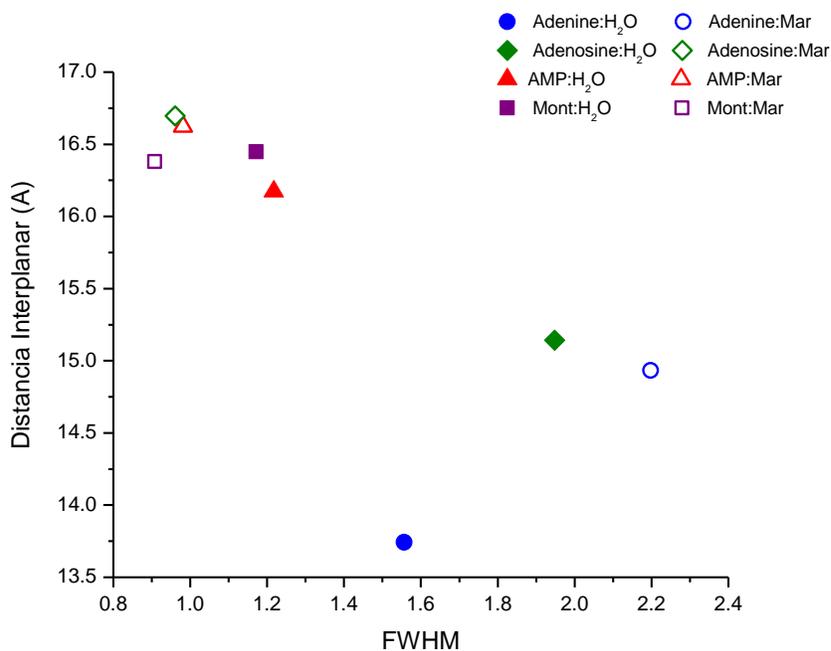


Figura 14. Gráfica de FWHM vs. distancia interplanar de los agregados orientados de las muestras glicoladas. En todos los casos, las muestras absorbidas en agua de mar tienen valores de distancia interplanar mayores que las muestras absorbidas en agua destilada. Esto implicaría que solo cuando hay sales dentro del canal interlaminar el etilenglicol puede intercalarse (desplaza las sales previamente absorbidas) y por tanto el ensanchamiento del canal es considerable.

En general, estos resultados apoyan la idea de que en presencia de sales, las moléculas orgánicas compiten por los sitios disponibles en la arcilla (e.g la superficie, en los bordes, y en el canal de interlaminar) y por tanto, es posible que hayan tenido un papel importante en los océanos prebióticos al interactuar con los minerales y moléculas orgánicas.

Comentarios finales

El primer paso para alcanzar la complejidad química necesaria para la vida, no solo radica en la capacidad de sorber y concentrar moléculas orgánicas. La diversidad de variables geoquímicas que pudieron estar involucradas en este tipo de procesos durante la Tierra primitiva, exige conjuntar parámetros que pueden favorecer o no, las interacciones «orgánico-mineral». Estudiar el papel que pudo tener un análogo químico de océano primitivo, que incluye como variables la composición y concentración de iones, en los procesos de sorción de moléculas orgánicas, resulta de gran ayuda para entender el destino de la materia orgánica y el papel que pudieron tener estos parámetros en escenarios prebióticos.

Los resultados obtenidos muestran que utilizando el análogo de agua oceánica de 4.0 Ga propuesto por Zaia (2012), el proceso de sorción de la adenina, la adenosina y el 5'AMP en la montmorillonita utilizada, es afectado.

El uso de distintas concentraciones de agua de mar 4.0 Ga afectó la sorción. En otras palabras, cuanto mayor era la concentración de sales, menor era la concentración de moléculas orgánicas sorbidas en la arcilla. De igual manera, las isotermas de adsorción mostraron que la capacidad de sorber moléculas orgánicas por parte de la arcilla, se ve reducida al estar en presencia de sales disueltas, posiblemente por una competencia por los sitios disponibles en el mineral entre los metales disueltos y los orgánicos.

Esta última hipótesis fue apoyada con estudios de difracción de rayos X y simulaciones computacionales, los cuales muestran que las sales son absorbidas dentro del canal interlamilar de la arcilla y en consecuencia, limitan la intercalación de las moléculas orgánicas. En general, esta investigación plantea la posibilidad que al considerar la composición y concentración de un análogo de océano primitivo, las sales disueltas pueden interferir en procesos fundamentales para alcanzar una mayor complejidad química, como es el caso de la sorción de moléculas orgánicas en minerales.

Referencias citadas en este Capítulo

- Aisawa S, *et al.* (2005) Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion-exchange reaction. *Appl Clay Sci* 28:137–145.
- Albarède F (2007) The Formation of Crust and Mantle of the Rocky Planets and the Mineral Environment of the Origin of Life. *Lect Astrobiol* 75–102.
- Alexander C (2017) The origin of inner Solar System water. *Phil Trans R Soc A* 375:20150384.
- Ali S, *et al.* (2004) Interaction of ribose nucleotides with metal ferrocyanides and its relevance in chemical evolution. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 236:165–169.
- Angell C (1961) 100. An infrared spectroscopic investigation of nucleic acid constituents. *J Chem Soc Resumed* 504–515.
- Anizelli P, *et al.* (2014) An experimental and theoretical vibrational study of interaction of adenine and thymine with artificial seawaters: a prebiotic chemistry experiment. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 126:184–196.
- Anizelli P, *et al.* (2015) A prebiotic chemistry experiment on the adsorption of nucleic acids bases onto a natural zeolite. *Orig Life Evol Biospheres* 45:289–306.
- Anizelli P, *et al.* (2016) Adenine interaction with and adsorption on Fe-ZSM-5 zeolites: A prebiotic chemistry study using different techniques. *Microporous Mesoporous Mater* 226:493–504.
- Arndt N y Nisbet E (2012) Processes on the young Earth and the habitats of early life. *Annu Rev Earth Planet Sci* 40:521–549.
- Banin A, *et al.* (1985) pH profile of the adsorption of nucleotides onto montmorillonite. *Orig Life Evol Biospheres* 15:89–101.
- Barnes J, *et al.* (2016) An asteroidal origin for water in the Moon. *Nat Commun* 7:11684.
- Baú J, *et al.* (2012) Adsorption of adenine and thymine on zeolites: FT-IR and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry and SEM studies. *Orig Life Evol Biospheres* 42:19–29.
- Benetoli L, *et al.* (2008) Adsorption of nucleic acid bases on clays: an investigation using Langmuir and Freundlich isotherms and FT-IR spectroscopy. *Monatshefte Für Chemie/Chemical Mon* 139:753–761.
- Benetoli L, *et al.* (2007) Amino acid interaction with and adsorption on clays: FT-IR and Mössbauer spectroscopy and X-ray diffractometry investigations. *Orig Life Evol Biospheres* 37:479–493.
- Bergaya F y Lagaly G (2006) General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Dev Clay Sci* 1:1–18.
- Besoain E (1985) Mineralogía de arcillas de suelos. Bib. Orton IICA/CATIE
- Bolan N, *et al.* (1986) Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate and sulphate by soils. *Eur J Soil Sci* 37:379–388.
- Bolster C y Hornberger G (2007) On the use of linearized Langmuir equations. *Soil Sci Soc Am J* 71:1796–1806.
- Brigatti M, *et al.* (2006) Structures and mineralogy of clay minerals. *Dev Clay Sci* 1:19–86.
- Brown P, *et al.* (2000) The fall, recovery, orbit, and composition of the Tagish Lake meteorite: A new type of carbonaceous chondrite. *Science* 290:320–325.

- Callahan M, *et al.* (2011) Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. *Proc Natl Acad Sci* 108:13995–13998.
- Carneiro C, *et al.* (2011) Adsorption of adenine, cytosine, thymine, and uracil on sulfide-modified montmorillonite: FT-IR, Mössbauer and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies. *Orig Life Evol Biospheres* 41:453.
- Carneiro C, *et al.* (2016) Interaction, at Ambient Temperature and 80° C, between Minerals and Artificial Seawaters Resembling the Present Ocean Composition and that of 4.0 Billion Years Ago.
- Chan S, *et al.* (1987) Soluble minerals in chemical evolution. *Orig Life Evol Biospheres* 17:121–134.
- Christensen J, *et al.* (1970) Thermodynamic pK, ΔH° , ΔS° , and ΔC_p° values for proton dissociation from several purines and their nucleosides in aqueous solution. *Biochemistry (Mosc)* 9:4907–4913.
- Churchill H, *et al.* (2004) Correlation of pH-dependent surface interaction forces to amino acid adsorption: Implications for the origin of life. *Am Mineral* 89:1048–1055.
- Cleaves H, *et al.* (2010) Adsorption of nucleic acid components on rutile (TiO₂) surfaces. *Astrobiology* 10:311–323.
- Cohn C, *et al.* (2001) Fate of prebiotic adenine. *Astrobiology* 1:477–480.
- Colthup N (2012) Introduction to infrared and Raman spectroscopy. Elsevier
- Cui S (2010) The possible roles of water in the prebiotic chemical evolution of DNA. *Phys Chem Chem Phys* 12:10147–10153.
- Dauphas N (2003) The dual origin of the terrestrial atmosphere. *Icarus* 165:326–339.
- De Ronde C, *et al.* (1997) Fluid chemistry of Archean seafloor hydrothermal vents: Implications for the composition of circa 3.2 Ga seawater. *Geochim Cosmochim Acta* 61:4025–4042.
- De Santana H, *et al.* (2010) Cysteine, thiourea and thiocyanate interactions with clays: FT-IR, Mössbauer and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies. *Amino Acids* 38:1089–1099.
- de Souza C, *et al.* (2013) Interaction of forsterite-91 with distilled water and artificial seawater: a prebiotic chemistry experiment. *Int J Astrobiol* 12:135–143.
- Delsemme A (2006) *The Origin of the Atmosphere and of the Oceans*. p 29
- Delsemme A (2013) *The Origin of the Atmosphere and of Comets* *Orig Evol Life* 29.
- Drake M (2005) Origin of water in the terrestrial planets. *Meteorit Planet Sci* 40:519–527.
- El-Bayaa A, *et al.* (2009) Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. *J Hazard Mater* 170:1204–1209.
- Elkins-Tanton L (2011) Formation of early water oceans on rocky planets. *Astrophys Space Sci* 332:359–364.
- El-Nahhal Y y Lagaly G (2005) Salt effects on the adsorption of a pesticide on modified bentonites. *Colloid Polym Sci* 283:968–974.
- Farias A, *et al.* (2014) Salinity and pH affect Na⁺-montmorillonite dissolution and amino acid adsorption: a prebiotic chemistry study. *Int J Astrobiol* 13:259–270.
- Fornaro T, *et al.* (2013) Adsorption of nucleic acid bases on magnesium oxide (MgO). *Int J Astrobiol* 12:78–86.

- Franchi M, et al. (2003) Cations as mediators of the adsorption of nucleic acids on clay surfaces in prebiotic environments. *Orig Life Evol Biospheres* 33:1–16.
- Gargaud M, et al. (2011) *Encyclopedia of astrobiology*. Springer Science & Business Media
- Graf G y Lagaly G (1980) Interaction of clay minerals with adenosine-5-phosphates. *Min Clays Clay Min* 28:12.
- Hashizume H y Theng B (2007) Adenine, adenosine, ribose and 5'-AMP adsorption to allophane. *Clays Clay Miner* 55:599–605.
- Hashizume H, et al. (2010) Adsorption of adenine, cytosine, uracil, ribose, and phosphate by Mg-exchanged montmorillonite. *Clay Miner* 45:469–475.
- Hazen R, et al. (2008) Mineral evolution. *Am Mineral* 93:1693–1720.
- Hospital A, et al. (2015) Molecular dynamics simulations: advances and applications. *Adv Appl Bioinforma Chem AABC* 8:37.
- Ibanez J, et al. (2008) The Point of Zero Charge of Oxides. *Environ Chem* 70–78.
- Izawa M, et al. (2010a) Mineralogical and spectroscopic investigation of the Tagish Lake carbonaceous chondrite by X-ray diffraction and infrared reflectance spectroscopy. *Meteorit Planet Sci* 45:675–698.
- Izawa M, et al. (2010b) Composition and evolution of the early oceans: evidence from the Tagish Lake meteorite. *Earth Planet Sci Lett* 298:443–449.
- Jankovics H, et al. (2002) Coordination properties of adenosine-5'-monophosphate and related ligands towards Me₂Sn(IV) 2+ in aqueous solution. *J Inorg Biochem* 92:55–64.
- Jiang M, et al. (2010) Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* 252:33–39.
- Kerridge J (1985) Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites: Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochim Cosmochim Acta* 49:1707–1714.
- Kinniburgh D (1986) General purpose adsorption isotherms. *Environ Sci Technol* 20:895–904.
- Knauth L (1998) Salinity history of the Earth's early ocean. *Nature* 395:554–555.
- Kukul A (2008) *Molecular modeling of proteins*. Springer
- Kundu J, et al. (2009) Adenine- and adenosine monophosphate (AMP)- gold binding interactions studied by surface-enhanced raman and infrared spectroscopies. *J Phys Chem C* 113:14390–14397.
- Kyriakopoulos G, et al. (2006) Effect of ionic strength and pH on the adsorption of selected herbicides on Amberlite. *Int J Environ Anal Chem* 86:207–214.
- Lagaly G, et al. (2006a) .3 Clay Mineral Organic Interactions. *Dev Clay Sci* 1:309–377.
- Lagaly G, et al. (2006b) *Handbook of Clay Science*, F. Bergaya, BKG Theng, G. Lagaly. Elsevier, Amsterdam
- Lahav N y Chang S (1982) The possible role of soluble salts in chemical evolution. *J Mol Evol* 19:36–46.
- Lailach G y Brindley G (1969) Specific co-absorption of purines and pyrimidines by montmorillonite (Clay-organic studies XV). *Clays Clay Min* 17:95–100.
- Lailach G, et al. (1968a) Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Li-, Na-, Mg-, and Ca-montmorillonite (clay-organic studies XII). *Clays Clay Miner* 16:285–293.

- Lailach G, *et al.* (1968b) Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Co-, Ni-, Cu-, and Fe (III)-montmorillonite (Clay-organic studies XIII). *Clays Clay Min* 16:295–301.
- Leszczynski J (2012) *Handbook of computational chemistry*. Springer Science & Business Media
- Lynden-Bell R, *et al.* (2010) *Water and life: the unique properties of H₂O*. CRC Press
- Mason B (1963) The carbonaceous chondrites. *Space Sci Rev* 1:621–646.
- Mathlouthi M, *et al.* (1984) Ft-ir and laser-Raman spectra of adenine and adenosine. *Carbohydr Res* 131:1–15.
- Mignon P, *et al.* (2009) Theoretical study of the adsorption of RNA/DNA bases on the external surfaces of Na⁺-montmorillonite. *J Phys Chem C* 113:13741–13749.
- Mojzsis S, *et al.* (2001) Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. *Nature* 409:178–181.
- Moore D y Reynolds R (1989) *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford university press Oxford
- Morbidelli A, *et al.* (2000) Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteorit Planet Sci* 35:1309–1320.
- Mottl M, *et al.* (2007) Water and astrobiology. *Chem Erde-Geochem* 67:253–282.
- Orenberg J, *et al.* (1985) Soluble minerals in chemical evolution. *Orig Life Evol Biospheres* 15:121–129.
- Oró J, *et al.* (2006) Comets and the origin and evolution of life. In: *Comets and the Origin and Evolution of Life*. Springer, pp 1–28
- Oscarson J, *et al.* (1995) Thermodynamics of protonation of AMP, ADP, and ATP from 50 to 125° C. *J Solut Chem* 24:171–200.
- Perezgasga L, *et al.* (2005) Sites of adsorption of adenine, uracil, and their corresponding derivatives on sodium montmorillonite. *Orig Life Evol Biospheres* 35:91–110.
- Pinti D (2005) The origin and evolution of the oceans. *Lect Astrobiol* 83–112.
- Pizzarello S, *et al.* (2001) The organic content of the Tagish Lake meteorite. *Science* 293:2236–2239.
- Porubcan L, *et al.* (1978) Mechanism of adsorption of clindamycin and tetracycline by montmorillonite. *J Pharm Sci* 67:1081–1087.
- Robert F (2003) The D/H ratio in chondrites. *Space Sci Rev* 106:87–101.
- Russell S, *et al.* (2017) The origin, history and role of water in the evolution of the inner Solar System. *Phil Trans R Soc A* 375:20170108.
- Russo N, *et al.* (1998) Protonation of thymine, cytosine, adenine, and guanine DNA nucleic acid bases: Theoretical investigation into the framework of density functional theory. *J Comput Chem* 19:989–1000. doi: 10.1002/(SICI)1096-987X(19980715)19:9<989::AID-JCC1>3.0.CO;2-F
- Sarafian A, *et al.* (2014) Early accretion of water in the inner solar system from a carbonaceous chondrite-like source. *Science* 346:623–626.
- Sciascia L, *et al.* (2011) Kinetic and equilibrium studies for the adsorption of acid nucleic bases onto K10 montmorillonite. *Appl Clay Sci* 53:657–668.

- Scott E y Krot A (2003) Chondrites and their components. *Treatise Geochem* 1:711.
- Soleimani F, et al. (2015) Thermodynamic studies on protonation constant of adenosine and guanosine at different temperatures and ionic strengths. *J Chem Thermodyn* 83:6–11. doi: 10.1016/j.jct.2014.11.013
- Sowerby S, et al. (2001) Effect of temperature on the adsorption of adenine. *Astrobiology* 1:481–487.
- Spitzer J y Poolman B (2009) The role of biomacromolecular crowding, ionic strength, and physicochemical gradients in the complexities of life's emergence. *Microbiol Mol Biol Rev* 73:371–388.
- Sposito G (2008) *The chemistry of soils*. Oxford university press
- Sposito G (1984) *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press
- Swadling J, et al. (2010) Clay minerals mediate folding and regioselective interactions of RNA: a large-scale atomistic simulation study. *J Am Chem Soc* 132:13750–13764.
- Swadling J, et al. (2012) Stability of free and mineral-protected nucleic acids: Implications for the RNA world. *Geochim Cosmochim Acta* 83:360–378.
- Theng B (1974) *The chemistry of clay-organic reactions*.
- Thiel W (2014) Semiempirical quantum–chemical methods. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* 4:145–157.
- Vieira A, et al. (2011) Adsorption of cysteine on hematite, magnetite and ferrihydrite: FT-IR, Mössbauer, EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies. *Amino Acids* 40:205–214.
- Vimonses V, et al. (2009) Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chem Eng J* 148:354–364.
- Wasson J y Kallemeyn G (1988) Compositions of chondrites. *Philos Trans R Soc Lond Math Phys Eng Sci* 325:535–544.
- Winter D y Zubay G (1995) Binding of adenine and adenine-related compounds to the clay montmorillonite and the mineral hydroxylapatite. *Orig Life Evol Biospheres* 25:61–81.
- Zaia D (2012) Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: a few suggestions for prebiotic chemistry experiments. *Int J Astrobiol* 11:229–234.
- Zipkin I, Posner AS, Eanes ED (1962) The effect of fluoride on the X-ray-diffraction pattern of the apatite of human bone. *Biochim Biophys Acta* 59:255–258.
- Zolensky M, et al. (2017) The search for and analysis of direct samples of early Solar System aqueous fluids. *Phil Trans R Soc A* 375:20150386.

Capítulo III

Termólisis de compuestos de ácidos nucleicos

Introducción

Cien años después de la primera expedición del fondo oceánico, la *Challenger Expedition*, el resultado de enormes esfuerzos y un ejemplo de investigación científica por parte de la Scripps Institution of Oceanography rindió frutos. El 15 de febrero de 1977, cruzando más de 16 kilómetros en la profundidad del océano, el sumergible *ANGUS* descubrió la tan esperada «anomalía térmica»⁹ y una densa acumulación de «vida» nunca antes vista en la profundidad del océano. Dos días después, J. B. Corliss, T. van Andel y J. Donnelly a bordo del mítico sumergible *Alvin*, a más de 2500 metros debajo de la superficie del océano, observaron por primera vez y de manera directa el “Clambake I”, el primer manantial hidrotermal (Ballard. 1977).

De esta manera, la frase que plasmó H.G. Wells en su cuento *In the Abyss* en 1896 (<http://gutenberg.net.au/ebooks06/0609221h.html>) -“You thought I would find nothing but ooze, and I have discovered a new world”-, adquirió un verdadero significado.

⁹ En el Rift Galápagos, el submergible *ANGUS* (Acoustically Navigated Geophysical Underwater System) buscaba detectar variaciones de temperatura en las profundidades del océano, lo cual podría significar el descubrimiento de una ventila hidrotermal. Tal como lo describió Robert Ballard (1977) -“Six hours into the watch – after a lot of coffee, popcorn, and listening to record albums – the telemetered water data indicated a major temperature anomaly that lasted less than three minutes. The precise time was noted, the computer print-out of the navigation data was reviewed, and the X and Y coordinates of the time of the temperature anomaly were circled. When the temperature returned to normal (approximately 2.01 degrees Celcius), the vigil began again”.

Manantiales hidrotermales

De manera muy general, los manantiales hidrotermales pueden definirse como sistemas geológicos que son producto de la circulación de fluidos (con temperaturas significativamente mayores que la ambiental e.g $>100^{\circ}\text{C}$ en la corteza (Pirajno, 2008). Al haber fracturas en el fondo oceánico, el agua puede percolar a través de la corteza, calentándose y reaccionando químicamente con las rocas, de manera que el fluido hidrotermal generado está enriquecido en metales, iones, y/o volátiles. Eventualmente, tales fluidos ascienden por fracturas al suelo oceánico generando chimeneas mineralizantes (Kelley *et al.*, 2002; Hannington *et al.*, 2005; Pirajno, 2008).

La composición y características físicoquímicas de los fluidos hidrotermales dependen de muchos factores. Por un lado, la temperatura de la roca por la cual están circulando, el tiempo de recirculación del agua misma y la composición de la roca (Kelley, 2001). Asimismo, la profundidad, tamaño y forma de la fuente de calor (Tivey, 2007), e inclusive su distancia a la dorsal oceánica (Von Damm, 2001) afectan de manera directa las propiedades de los fluidos. De esta manera, si bien es difícil generalizar a los sistemas hidrotermales, existen al menos dos grupos de chimeneas mineralizantes que han sido caracterizadas (*i.e.* black smokers y white smokers).

Black Smokers

Estos sistemas hidrotermales están asociados a una fuente magmática de composición máfica (e.g. basaltos) que eventualmente genera las llamadas chimeneas negras (Kelley *et al.*, 2002). Con fluidos típicamente ácidos (e.g pH 2-3), este tipo de chimeneas mineralizantes se forman a partir de la interacción de fluidos hidrotermales enriquecidos en calcio (e.g. anhidrita (CaSO_4)) que se mezclan con el agua oceánica.

Dependiendo de la temperatura del fluido hidrotermal ($\approx 330^{\circ}\text{C}$), la precipitación de minerales de azufre (e.g. calcopirita (CuFeS_2), pirita (FeS_2) y wurtzita ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$) y sulfuros metálicos y/o óxidos (e.g. ZnS , FeS , Fe_2O_3 , MnO_2) formarán las chimeneas mineralizantes (Fig. 15a).

White Smokers

Aunque las chimeneas blancas también poseen minerales de azufre, la baja temperatura de los fluidos hidrotermales ($\approx 200^{\circ}\text{C}$) y la velocidad con que el fluido se infiltra en las grietas conlleva a la liberación de fluidos claros que precipitan en minerales como la barita (BaSO_4) (Tivey, 2016). Particularmente, cuando el sistema hidrotermal posee un basamento de roca mantélica (e.g. peridotita), los fluidos hidrotermales presentan altos valores de pH y baja concentración de metales y sulfuros y temperaturas menores de 100°C , como es el caso del complejo hidrotermal Lost City (Kelley *et al.*, 2005; Kelley *et al.*, 2007). Asimismo, la precipitación de minerales como el carbonato de calcio e hidróxidos de magnesio (e.g. calcita, aragonita (CaCO_3), brucita (MgOH_2)) forman chimeneas enriquecidas en carbonatos (Von Damm, 2001) (Fig. 15b).

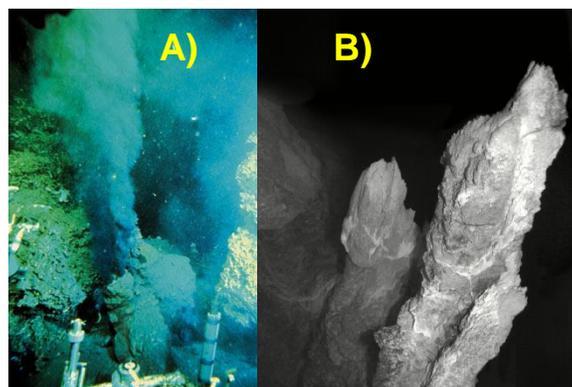


Figura 15. Manantiales hidrotermales. A) Chimenea negra Crédito: Dudley Foster (WHOI, 1979)
B) Una de las primeras imágenes de las chimeneas presentes en Lost City Crédito: Debbie Kelley (WHOI, 2010)

Estos ambientes han tomado relevancia en evolución química ya que se ha propuesto que estos sistemas pudieron ser comunes durante el Arqueano (Fowler y Tunncliffe, 1997; Arndt y Nisbet 2012; Nebel *et al.*, 2014). Igualmente, se ha mostrado que existe una profunda relación entre los procesos bioquímicos y geológicos, de tal manera que desde un principio estos ambientes se consideraron como «reactores ideales para la síntesis abiótica» (Corliss *et al.*, 1981; Baross y Hoffman, 1985). La disponibilidad de agua líquida como un medio de reacción, la presencia de fuentes de energía y la alta producción de moléculas orgánicas (e.g. por reacciones Fisher-Tropsch), han sido parámetros utilizados para considerar a los manantiales hidrotermales como ambientes modelo donde pudo originarse la vida (Wächtershäuser, 2006; Martin *et al.*, 2008; Lane y Martin, 2012; Herschy *et al.*, 2014). Sin embargo, aún existen varios cuestionamientos acerca del papel que pudieron tener en este tipo de escenarios (Miller y Bada, 1988b; Miller y Lazcano, 1995; Bada y Lazcano, 2002; Becerra *et al.*, 2007).

Minerales en manantiales hidrotermales

La generación de fluidos y depósitos minerales asociados a manantiales hidrotermales ha planteado una gran expectativa sobre el amplio espectro de interacciones geoquímicas en estos ambientes (Kelley *et al.*, 2002; Martin *et al.*, 2008; Colín-García *et al.*, 2016). Particularmente, las propiedades físicoquímicas de las superficies inorgánicas y los compuestos orgánicos pueden tener un papel crucial en la interacción del sólido-orgánico debido a la complejidad y dinámica de sus estructuras (Fenoglio *et al.*, 2011).

La mineralogía de los depósitos depende tanto de parámetros físicos como químicos. Por un lado, la química del fluido está determinada por la composición de la roca con la que reaccionan los fluidos, la composición inicial del fluido y la fuente de calor. En tanto que las condiciones físicas están controladas por la temperatura y la presión (Tivey, 2007; Pirajno, 2008). La conjunción de todos estos factores produce una amplia

diversidad de minerales en estos ambientes (i.e. elementos nativos, sulfuros, sulfatos, óxidos, haluros, carbonatos, fosfatos y silicatos) (Tabla 15).

Tabla 15. Minerales presentes en ambientes hidrotermales.

Mineral	Condiciones de formación	Ejemplos	Referencias
Sulfuros y sulfatos	Interacción de agua oceánica (SO_4^{2-} disuelto) con roca basáltica a altas temperaturas.	calcopirita (CuFeS_2) anhidrita (CaSO_4) pirrotita (Fe_{1-x}S) pirita (FeS_2) barita (BaSO_4)	(Styrt <i>et al.</i> , 1981; Jannasch <i>et al.</i> , 1989; Pirajno y Smithies, 1992; Herzig y Hannington, 2000)
Óxidos	Los depósitos de óxidos de Fe-Mn-Si, O_2 se forman a partir de la precipitación directa de los fluidos hidrotermales o por la oxidación de minerales de sulfuro.	ferrihidrita ($\text{Fe}^{3+}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) goethita ($\text{FeO}\cdot\text{OH}$) ópalo-A (SiO_2) birnesita ($\text{Mn}^{4+}_2\text{O}_7$)	(Iizasa <i>et al.</i> , 1998; Boyd y Scott, 2001; Sun <i>et al.</i> , 2012; Yang <i>et al.</i> , 2015)
Haluros	Depende de la fuente mantélica.	hibbingita ($\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) hidroxicloruros de magnesio fluorita (CaF_2) halita (NaCl)	(Campbell y Edmond, 1989; Osinski <i>et al.</i> , 2013)
Carbonatos	La serpentización de rocas máficas produce fluidos hidrotermales con altas concentraciones de Ca, Si, Al y tierras raras. Eventualmente, estos fluidos saturados en Ca interaccionan con el agua oceánica produciendo minerales carbonatados.	aragonita (CaCO_3) calcita (CaCO_3) brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	(Von Damm, 2001; Kelley <i>et al.</i> , 2005; Kelley <i>et al.</i> , 2007)
Silicatos	Alteración de rocas volcánicas por procesos de intemperización, alteración hidrolítica, metasomatismo y/o lixiviación a altas temperaturas.	Arcillas (e.g Fe-montmorillonita, arcillas tipo illita-esmectita, cloritas)	(Alt y Jiang, 1991; Alt, 1995; Schoonen <i>et al.</i> , 2004; Tivey, 2007; Pirajno, 2008)

Manantiales hidrotermales y evolución química

Los manantiales hidrotermales han tomado relevancia en cuestiones de evolución química debido a la importancia de la actividad de procesos geoquímicos y su relación con la síntesis abiótica (Kelley *et al.*, 2002; Proskurowski *et al.*, 2008; Konn *et al.*, 2015;

McDermott *et al.*, 2015; Colín-García *et al.*, 2016). Sin embargo, existen aspectos restrictivos que tienen que ser resueltos para considerarlos como posibles “nichos de evolución química”.

Síntesis de moléculas orgánicas complejas

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de biopolímeros es uno de los grandes desafíos en la química prebiótica debido a que las reacciones que los forman son termodinámicamente desfavorables, y más aún si se dan en entornos acuosos (Hulshof y Ponnampertuma, 1976). Se ha sugerido que la síntesis de compuestos orgánicos en manantiales hidrotermales no es posible en dichas condiciones (e.g. entorno acuosos, altas temperaturas y presiones) ya las moléculas orgánicas son descompuestas más que sintetizadas, y que algunos polímeros (e.g. péptidos y ácidos nucleicos) son hidrolizados rápidamente, dada la inestabilidad térmica de sus enlaces químicos (Miller y Bada, 1988b; Shock, 1992; Lazcano y Miller, 1996). Sin embargo, existen modelos de laboratorio que consideran un amplio espectro de parámetros geoquímicos y que han mostrado que es posible sintetizar compuestos orgánicos y polimerizarlos bajo estas condiciones (por ejemplo: (Yanagawa y Kobayashi, 1992; Imai *et al.*, 1999b, a; McCollom *et al.*, 1999; Tsukahara *et al.*, 2002; Simoneit, 2004; Franiatte *et al.*, 2007; McCollom y Seewald, 2007; LaRowe y Regnier, 2008).

Estabilidad de moléculas orgánicas

Aún si las moléculas pueden ser sintetizadas, su permanencia en el ambiente es un factor crucial. Alcanzar la complejidad necesaria para la formación de biopolímeros requiere una tasa de descomposición relativamente baja de los monómeros que los forman.

Las moléculas orgánicas son lábiles y son fácilmente afectadas por cambios en el medio, incluyendo modificaciones en el pH y temperatura. Los estudios sobre la tasa de descomposición de azúcares muestran que incluso a temperaturas bajas (0°C) la vida media de la ribosa es de aproximadamente 44 años (Larralde *et al.*, 1995). Asimismo, la estabilidad de bases nitrogenadas en altas temperaturas (100°C) es demasiado corta (≈ 12 años) para permitir su acumulación en entornos primitivos (Levy y Miller, 1998).

Aún si fuese posible sintetizar moléculas orgánicas, una tasa de descomposición tan rápida exigiría que el tiempo para formar moléculas más complejas sea inmediato (Miller y Lazcano, 1995), lo cual implicaría considerar que moléculas más complejas (e.g. ácidos nucleicos) se originaron espontáneamente respecto a la escala de tiempo geológico.

Es por esto que la dificultad de mantener estables a las moléculas (en condiciones extremas) para favorecer reacciones químicas ha sido una prueba a superar, para considerar a los manantiales hidrotermales como reactores eficientes en el contexto de evolución química (Lazcano y Miller, 1996; Bada *et al.*, 2007).

Concentración

Una parte fundamental en cualquier proceso prebiótico de auto ensamblaje implica conseguir altas concentraciones de compuestos orgánicos ($\approx \text{mM}$), sin embargo, en un medio acuoso esto resulta termodinámicamente desfavorable (Budin y Szostak, 2010).

Han surgido diversas propuestas para tratar de explicar mecanismos plausibles que favorezcan la concentración de moléculas orgánicas en entornos primitivos. Por un lado, las zonas de marea han mostrado que los procesos de evaporación pueden incrementar la concentración de moléculas (Saetia *et al.*, 1993; Nelson *et al.*, 2001). Asimismo, se han realizado experimentos innovadores bajo condiciones hidrotermales que mostraron que los gradientes de temperatura aunados a los micro-poros presentes en las chimeneas

hidrotermales incrementan de manera sustancial la concentración de moléculas (Baaske et al., 2007; Budin et al., 2009).

Ahondar en el mecanismo que pueden desempeñar los minerales como agentes concentradores y protectores en ambientes extremos, como los sistemas hidrotermales, los colocan como un parámetro crucial en química prebiótica.

Las condiciones que imperan en los manantiales hidrotermales han puesto en duda su contribución en la evolución química. Si bien se ha demostrado que es posible la síntesis orgánica en estos entornos, la concentración y estabilidad de las moléculas orgánicas es uno de los mayores desafíos para respaldar este tipo de hipótesis. La posibilidad de que los minerales favorezcan la estabilidad y eventualmente la concentración de moléculas orgánicas, requiere aproximaciones experimentales con el fin de dilucidar su papel en este tipo de ambientes.

De esta manera, en este capítulo se presentan los resultados de la termólisis de adenina, adenosina y 5'AMP a 100 °C. Asimismo, se determinó el papel que la Na⁺-montmorillonita puede tener como agente protector de las moléculas antes mencionadas y su relevancia en las hipótesis que consideran a los manantiales hidrotermales como “sitios plausibles de evolución química”.

Procedimiento experimental

Materiales

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. La montmorillonita fue comprada en Acros Organics (NJ, USA). Su composición química (fracción masa) es SiO₂ = 54 %, Al₂O₃ = 17 %, Fe₂O₃ = 5.2 %, CaO = 1.5 %, MgO = 2.5 %, Na₂O = 0.4 %, and K₂O = 1.5 % con un área superficial específica de 10 m² g⁻¹. La montmorillonita 53 μm se preparó al

pasar el material original por un tamiz de 53 μm y saturándola con una disolución de cloruro de sodio (1.0 mol L^{-1}) (Carneiro *et al.*, 2016). En base a los experimentos de sorción del capítulo II, se decidió utilizar la montmorillonita como el mineral modelo (gran capacidad de sorción) para estudiar el efecto de protección de las moléculas orgánicas.

Absorciones

En base a las isothermas realizadas en el procedimiento experimental del capítulo II, se determinó la relación de la concentración de analito por masa de mineral en la cual la sorción era completa. De esta manera, se prepararon tubos con 100 mg de arcilla (por triplicado) y disoluciones libres de oxígeno de adenina y 5'AMP en una concentración de 100 $\mu\text{g/mL}$. En el caso de la adenosina se prepararon disoluciones de 50 $\mu\text{g/mL}$. A cada tubo se añadieron 5 mL de disolución y se agitaron durante 15 min con el fin de que la molécula orgánica se absorbiera totalmente en la arcilla. Enseguida, fueron calentados (100°C) en un sistema estático durante diferentes tiempos (Fig. 16). En todos los casos se preparó un control (muestra sin mineral) con el fin de realizar la cinética de descomposición. Una vez calentadas a diferentes tiempos de exposición, las muestras fueron centrifugadas por 30 min a 22500 RPM y se realizaron dos tipos de análisis:

- Fase acuosa.- Para determinar si las moléculas orgánicas previamente sorbidas eran desorbidas por efecto de la energía térmica se analizó la fase acuosa. Una vez separado el sobrenadante, se filtró a través de un protodisco y se analizó por cromatografía de líquidos de alta eficiencia (*HPLC*, por sus siglas en inglés).

- Fase sólida.- Se añadieron 5 mL de disolución 0.1 mol L⁻¹ de KOH a la arcilla precipitada después de la centrifugación para realizar la desorción de las moléculas orgánicas. Las muestras fueron agitadas durante 15 min y de nueva cuenta se centrifugaron por 30 min a 22500 RPM. El sobrenadante se filtro a través de un acrodisco y se analizo por HPLC.

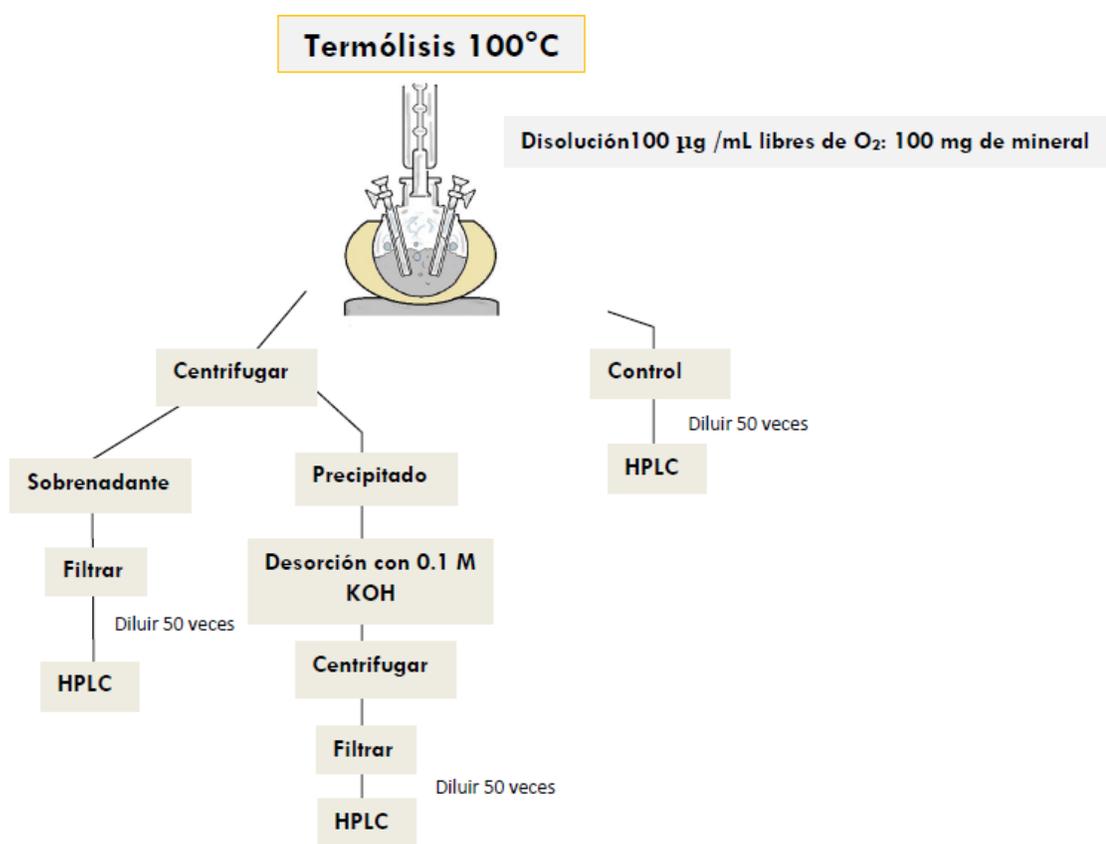


Figura 16. Diagrama del procedimiento experimental realizado durante la termólisis.

Métodos Analíticos

Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)

Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de líquidos Varian 9010 equipado con una columna C-18 y un detector de UV. Las fases móviles fueron disoluciones de fase A) acetato de amonio 0.1 mol L^{-1} pH 4.5 y fase B) metanol:acetonitrilo:THF en una proporción 50:50:0.4 %, respectivamente. La identificación de los analitos se basó en sus tiempos de retención (T_R) y su comparación con los estándares (Tabla 16). El programa de lectura en todos los casos fue una proporción de 90:10 de la fase A y B, a un flujo de 1.2 mL min^{-1} .

Tabla 16. Tiempos de retención en HPLC de los compuestos orgánicos empleados.

Analito	Tiempo de retención promedio
	(T_R) (min)
Adenina	5.2
Adenosina	10.407
5'AMP	3.06

Resultados y discusión

Termólisis de adenina sin mineral

El gráfico de la cinética de descomposición de adenina muestra que de las tres moléculas estudiadas, la base nucleica es la más estable respecto al efecto de la energía térmica. En tiempos de exposición relativamente prolongados (≈ 750 h), la concentración de adenina parece no ser afectada significativamente (Fig. 17). Sin embargo, dentro de los posibles productos de descomposición por termólisis detectados se encuentran: la hipoxantina y probablemente hidroxadenina (no caracterizado, pero no coincide con el T_R de la xantina) (Fig 18). Estos resultados concuerdan con los reportados por (Levy y Miller, 1998) y son similares respecto a los productos reportados por incidencia de radiación gamma (Ponnamperuma *et al.*, 1963). La vulnerabilidad de la adenina a reacciones hidrolíticas (e.g. desaminación y/o apertura del anillo imidazol) (Shapiro, 1995) y una vida media de ≈ 1 año a 100°C (Levy y Miller, 1998), dificultan su relevancia en escalas de tiempos geológicos y por ende en su papel como material genético primitivo. Asimismo, se ha mostrado que en condiciones de manantiales hidrotermales (e.g. 300°C con una atmósfera de CO_2 , N_2 y H_2) la adenina se descompone rápidamente casi en su totalidad en sólo 200 horas (Franiatte *et al.*, 2007).

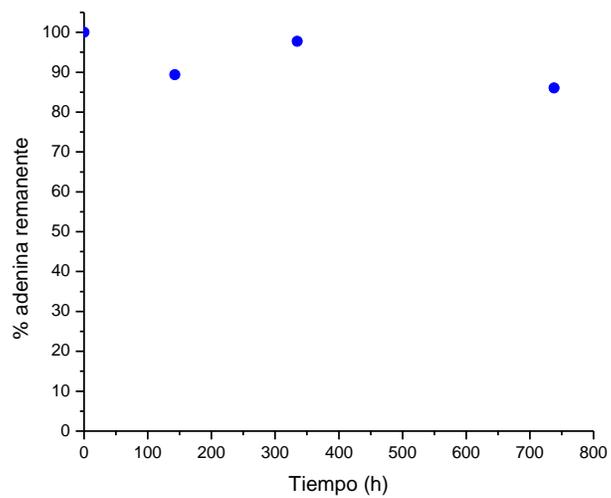


Figura 17. Cinética de descomposición de adenina. Los experimentos se realizaron a 100 °C.

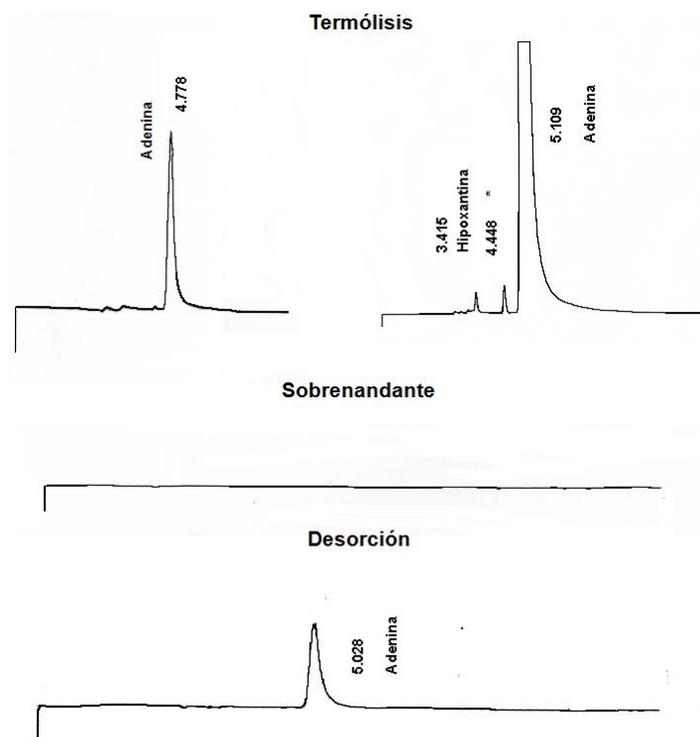


Figura 18. Cromatograma de las muestras tratadas de adenina. Nota: * El pico con un T_R de 4.448 no fue caracterizado.

Termólisis de adenosina y 5'AMP

La adenosina y el 5'AMP son compuestos bastante más lábiles que la base nucleica. Por esta razón, los experimentos de termólisis de adenosina no pudieron ser cuantificados debido a que durante el procedimiento experimental la tasa de hidrólisis de la adenosina es tan alta que no es posible detectar su concentración por las técnicas y métodos utilizados (incluso el control de desorción se hidroliza de manera significativa) (Fig.19). Tales diferencias de estabilidad pueden estar asociadas a la fuerza de los enlaces, esto es, entre más fuerte sea el enlace, mayor será la temperatura de descomposición (e.g. adenina 309°C, enlace C-N (0.832 Kcal/mol), adenosina 269 °C, enlace glucosídico C-N (0.772 Kcal/mol)) y por ende mayor su estabilidad (Wang y You, 2015). Asimismo, se ha señalado que a altas temperaturas (80°C) la vida media de la adenosina es 3.5 h (Abdel-Hamid *et al.*, 2000) e incluso a temperatura ambiente (25 °C) su vida media solo se puede prolongar hasta 6000 años (Stockbridge *et al.*, 2010).

Por otro lado, el 5'AMP se descompone casi en su totalidad en sólo 200 h de calentamiento (Fig. 20). Estos resultados coinciden con estudios previos que señalan que los compuestos de ácidos nucleicos son bastantes inestables a altas temperaturas, por la hidrólisis del enlace glucosídico, aunado al efecto de la energía térmica en la desfosforilación y consecuentemente la desaminación (Lowry *et al.*, 1961).

La baja estabilidad de las moléculas estudiadas respecto a la energía térmica plantea una condicionante importante al considerar a los manantiales hidrotermales como posibles “nichos de evolución química”. Por un lado, se ha señalado que la concentración de adenina en los océanos primitivos pudo ser muy baja (30µM) (Miller, 1987), de manera que aunado al efecto de su descomposición, su presencia en estos entornos primitivos sería prácticamente nula y por ende no serían ambientes primitivos representativos.

Por las razones anteriores, es necesario desarrollar mecanismos que mejoren su estabilidad. Particularmente, las superficies minerales pueden estar involucradas en sus tasas de descomposición y favorecer su concentración en estos ambientes (Arrhenius, 2003).

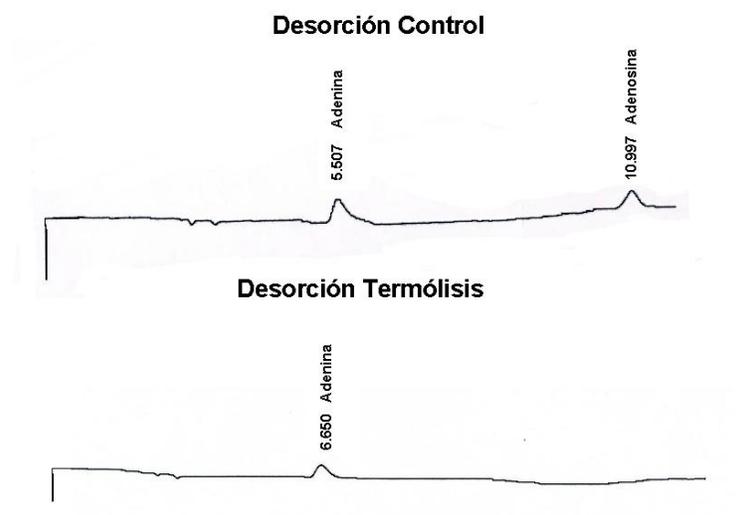


Figura 19. Cromatograma de las muestras desorbidas de adenosina. La alta tasa de hidrólisis de esta molécula dificulta su cuantificación por el procedimiento experimental empleado.

Termólisis en presencia de Na-montmorillonita

Los experimentos de termólisis en presencia de montmorillonita mostraron que este mineral puede actuar como agente protector aún en altas temperaturas (100°C). Para el caso de la adenina, resalta que las moléculas sorbidas no sufren algún efecto de desorción por la acción de la energía térmica (Fig.18). Esto sugiere que una vez sorbida, la adenina puede permanecer dentro del mineral y por ende ser protegida de manera significativa (Fig. 21). De igual manera, los experimentos de desorción muestran que dentro del

mineral, la adenina persiste y prácticamente no se descompone en algún producto (Fig. 18). Estos resultados sugieren que la montmorillonita utilizada puede ser un mineral de suma importancia en mecanismos de protección y eventualmente favorecer la concentración de adenina en temperaturas relativamente altas (100°C).

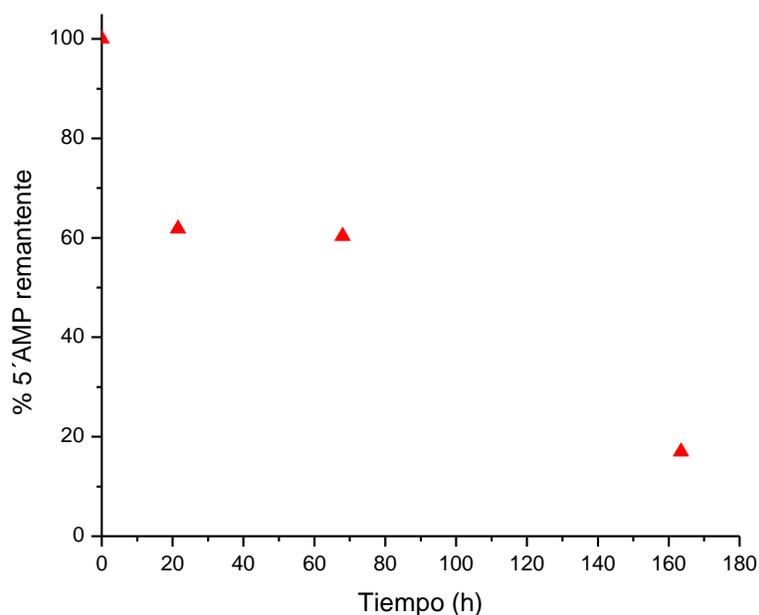


Figura 20. Cinética de descomposición de 5'AMP a 100 °C.

Sin embargo, si bien se ha demostrado que la adenina puede sorberse en distintos minerales (e.g. forsterita magnetita y arcillas) (Lailach *et al.*, 1968a; Lailach y Brindley, 1969a; Graf y Lagaly, 1980; Winter y Zubay, 1995; Cohn *et al.*, 2001; Perezgasga *et al.*, 2005; Lagaly *et al.*, 2006b), el efecto de las altas temperaturas pueden favorecer su hidrólisis aún cuando es sorbida (Sowerby *et al.*, 2001) e incluso, catalizar su descomposición (Strašák y Šeršeň, 1991). Por estas razones es difícil establecer qué minerales, aún perteneciendo al mismo grupo (*i.e.* esmectitas), protegen las moléculas orgánicas.

Por otro lado, la protección del 5'AMP dentro de la arcilla parece no ser suficiente en altas temperaturas. En primer lugar, después de tiempos de exposición prolongados (\approx 160 h) se detectó adenina en el sobrenadante (Fig. 22). Esto puede sugerir dos cosas: la posibilidad de que la energía térmica desorba el 5'AMP, y una vez en disolución se descomponga en adenina. Por otro parte, la sorción del 5'AMP en los bordes de la arcilla lo hace más vulnerable a la incidencia de energía térmica y por tanto se hidroliza en los bordes, liberando la base nucleica.

Asimismo, los estudios de desorción de 5'AMP muestran que una vez expuesto a energía térmica, el 5'AMP se descompone aún dentro del mineral (Fig. 22). Las desorciones mostraron que la adenina es el único compuesto orgánico desorbido en las muestras de tratadas (Fig. 22). En general, estos experimentos sugieren que moléculas relativamente complejas como lo son nucleósidos y nucleótidos pueden ser concentrados en arcillas de manera significativa, pero una vez sorbidos, el efecto de la energía térmica los descompone en sus componentes más simples (*i.e.* bases nucleicas) (Fig. 23).

Sin embargo, otros experimentos de calentamiento (100 °C) utilizando hidróxidos laminados reportan la estabilidad de nucleótidos intercalados hasta en 92% (Aisawa *et al.*, 2005). Por otro lado, usando modelos de dinámica molecular, Swadling *et al.* (2012) sugieren que los hidróxidos laminados mantienen cierto grado estructural de algunos nucleótidos aún en altas temperaturas y presiones.

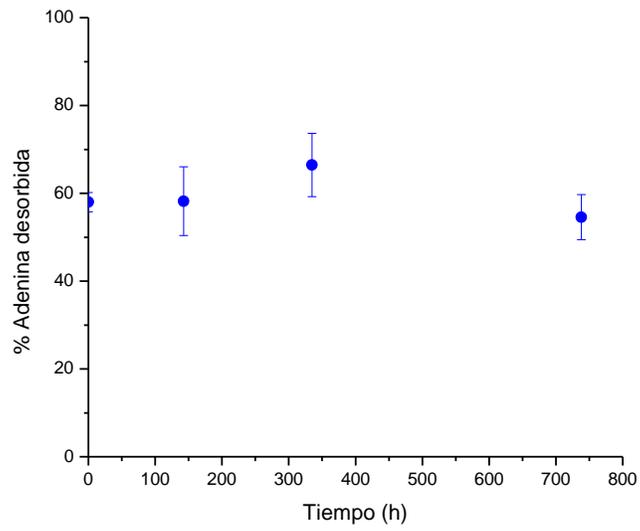


Figura 21. Desorción de adenina de las muestras de arcillas calentadas.

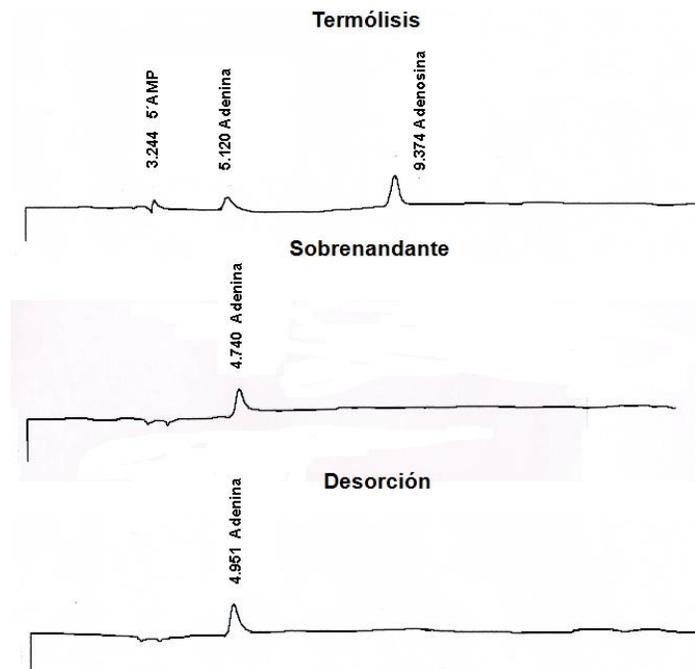


Figura 22. Cromatograma de las muestras tratadas de 5'AMP.

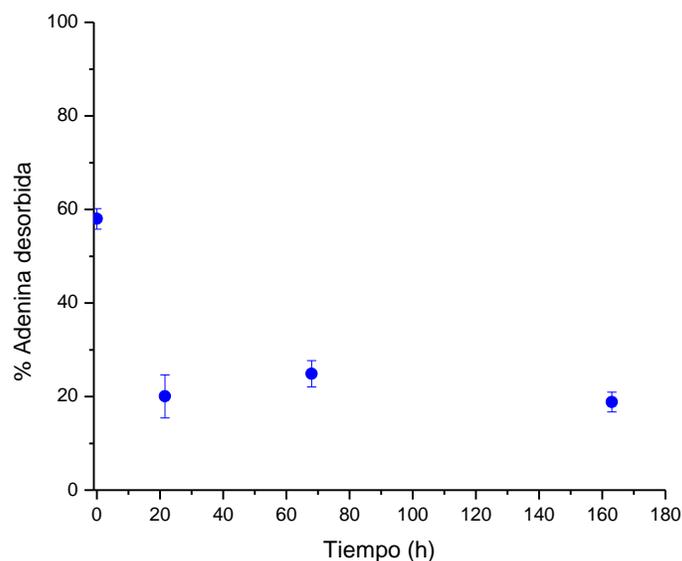


Figura 23. Desorción de 5'AMP de las muestras de arcillas calentadas. Los datos reportados son el porcentaje de adenina desorbida (no se detectó 5'AMP ni adenosina).

Comentarios finales

La versatilidad que poseen las superficies inorgánicas respecto a la interacción con moléculas orgánicas, permite que sean utilizadas como un elemento esencial en estudios de química prebiótica. Considerar a los manantiales hidrotermales como posibles “reactores ideales para la síntesis abiótica y evolución química” implica realizar un estudio sistemático acerca de la estabilidad de los monómeros que componen las distintas macromoléculas. De esta manera, analizar el papel que pudieron tener los minerales en la estabilidad de distintas moléculas orgánicas a altas temperaturas, representa un parteaguas y una evidencia directa para sostener o modificar las hipótesis que señalan a los manantiales hidrotermales como posibles nichos de evolución química.

El estudio de la estabilidad de la adenina, la adenosina y el 5'AMP a 100°C, mostró que la arcilla empleada puede fungir como agente protector. Sin embargo, hay que ser bastante cauteloso al extrapolar estos resultados a otros minerales, moléculas y otras

temperaturas. Como se mostró en el Capítulo II, algunos minerales tienen muy poca o nula capacidad de sorción de las moléculas empleadas. Asimismo, hay variaciones importantes en la capacidad de sorción de cada molécula producto de su estructura, carga y/o tamaño. Por otro lado, la temperatura empleada solo es un valor representativo de las temperaturas medidas en algunas manantiales hidrotermales (e.g. Sistema Hidrotermal Lost City). Cabe resaltar, que la existencia de gradientes respecto a la temperatura media del océano ($\approx 3^\circ\text{C}$) puede ser favorable para la estabilidad de algunas moléculas orgánicas, y por ende disminuir su tasa de descomposición.

La estabilidad de la adenina expuesta a temperaturas de 100°C fue favorecida en presencia del mineral aún en tiempos de exposición relativamente prolongados (≈ 750 horas). Si bien la adenina *per se* es bastante estable comparada con las otras moléculas empleadas, una vez sorbida su tasa de descomposición parece reducirse (en las desorciones no se detectaron productos de descomposición y cuantitativamente la concentración de adenina es similar al control).

Por otro lado, la adenosina y el 5'AMP son moléculas muy inestables en estas condiciones. Particularmente la tasa de hidrólisis de la adenosina (utilizando el procedimiento experimental propuesto) aumenta considerablemente y no puede ser cuantificada debido a su baja concentración en las muestras analizadas. Asimismo, el 5'AMP una vez sorbido se descompone en casi su totalidad en adenina.

En general, esta investigación sugiere que si bien los minerales pueden actuar como agentes protectores en ambientes hidrotermales, la capacidad de proteger la molécula orgánica sorbida depende de las características físicoquímicas de la misma (e.g. fuerza de enlaces). Las condiciones que imperan en los manantiales hidrotermales resultan adversas para la estabilidad de las moléculas orgánicas, sin embargo, estos resultados sugieren que la montmorillonita utilizada puede tener un rol importante en favorecer la estabilidad de una molécula, la adenina.

Referencias citadas en este capítulo

- Abdel-Hamid M, *et al.* (2000) Stability study of selected adenosine nucleosides using LC and LC/MS analyses. *J Pharm Biomed Anal* 22:745–755.
- Aisawa S, *et al.* (2005) Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion-exchange reaction. *Appl Clay Sci* 28:137–145.
- Alt J (1995) Subseafloor Processes in Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Systems. *Seafloor Hydrothermal Syst Phys Chem Biol Geol Interact* 85–114.
- Alt J y Jiang W (1991) Hydrothermally precipitated mixed-layer illite-smectite in recent massive sulfide deposits from the sea floor. *Geology* 19:570–573.
- Arndt N y Nisbet E (2012) Processes on the young Earth and the habitats of early life. *Annu Rev Earth Planet Sci* 40:521–549.
- Arrhenius G (2003) Crystals and life. *Helv Chim Acta* 86:1569–1586.
- Baaske P, *et al.* (2007) Extreme accumulation of nucleotides in simulated hydrothermal pore systems. *Proc Natl Acad Sci* 104:9346–9351.
- Bada J, *et al.* (2007) Debating Evidence for the Origin of Life on Earth. *Science* 315:937–939.
- Bada J y Lazcano A (2002) Some like it hot, but not the first biomolecules. *Science* 296:1982–1983.
- Ballard R (1977) Notes on a major oceanographic find (marine animals near hot-water vents at ocean bottom). *Oceanus* 20:35–44.
- Baross J y Hoffman S (1985) Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life. *Orig Life Evol Biospheres* 15:327–345.
- Becerra A, *et al.* (2007) The very early stages of biological evolution and the nature of the last common ancestor of the three major cell domains. *Annu Rev Ecol Evol Syst* 38:361–379.
- Boyd T y Scott S (2001) Microbial and hydrothermal aspects of ferric oxyhydroxides and ferrosic hydroxides: the example of Franklin Seamount, Western Woodlark Basin, Papua New Guinea. *Geochem Trans* 2:45–56.
- Budin I, *et al.* (2009) Formation of protocell-like vesicles in a thermal diffusion column. *J Am Chem Soc* 131:9628–9629.
- Budin I y Szostak J (2010) Expanding roles for diverse physical phenomena during the origin of life. *Annu Rev Biophys* 39:245–263.
- Campbell A y Edmond J (1989) Halide systematics of submarine hydrothermal vents. *Nature* 342:168–170.
- Carneiro C, *et al.* (2016) Interaction, at Ambient Temperature and 80° C, between Minerals and Artificial Seawaters Resembling the Present Ocean Composition and that of 4.0 Billion Years Ago.
- Cohn C, *et al.* (2001) Fate of prebiotic adenine. *Astrobiology* 1:477–480.
- Colín-García M, *et al.* (2016) Hydrothermal vents and prebiotic chemistry: a review. *Bol Soc Geológica Mex* 68:599–620.
- Corliss J, *et al.* (1981) An hypothesis concerning the relationships between submarine hot springs and the origin of life on earth.

- Fenoglio I, *et al.* (2011) Multiple aspects of the interaction of biomacromolecules with inorganic surfaces. *Adv Drug Deliv Rev* 63:1186–1209.
- Fowler C y Tunncliffe V (1997) Hydrothermal vent communities and plate tectonics. *Endeavour* 21:164–168.
- Franiatte M, *et al.* (2007) Hydrothermal stability of adenine under controlled fugacities of N₂, CO₂ and H₂. In: *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*. PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD THE BOULEVARD, LANGFORD LANE, KIDLINGTON, OXFORD OX5 1GB, ENGLAND, pp A292–A292
- Hannington M, *et al.* (2005) Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems. Society of Economic Geologists,
- Herschly B, *et al.* (2014) An origin-of-life reactor to simulate alkaline hydrothermal vents. *J Mol Evol* 79:213–227.
- Herzig P y Hannington M (2000) Polymetallic massive sulfides and gold mineralization at mid-ocean ridges and in subduction-related environments. *Handb Mar Miner Depos* 347–368.
- Holm N y Hennem R (1992) Chapter 2 Hydrothermal systems: their varieties, dynamics, and suitability for prebiotic chemistry. *Orig Life Evol Biospheres* 22:15–31.
- Hulshof J y Ponnamperna C (1976) Prebiotic condensation reactions in an aqueous medium: a review of condensing agents. *Orig Life Evol Biospheres* 7:197–224.
- Iizasa K, *et al.* (1998) Hydrothermal sulfide-bearing Fe-Si oxyhydroxide deposits from the Coriolis Troughs, Vanuatu backarc, southwestern Pacific. *Mar Geol* 145:1–21.
- Imai E, *et al.* (1999a) Elongation of oligopeptides in a simulated submarine hydrothermal system. *Science* 283:831–833.
- Imai E, *et al.* (1999b) Autocatalytic synthesis of oligoglycine in a simulated submarine hydrothermal system. *Orig Life Evol Biospheres* 29:249–259.
- Kelley D (2001) Black smokers: incubators on the seafloor. *Earth Out* 183–189.
- Kelley D, *et al.* (2002) Volcanoes, fluids, and life at mid-ocean ridge spreading centers. *Annu Rev Earth Planet Sci* 30:385–491.
- Kelley D, *et al.* (2007) The Lost City hydrothermal field revisited. *Oceanography* 20:90–99.
- Kelley D, *et al.* (2005) A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field. *Science* 307:1428–1434.
- Konn C, *et al.* (2015) The production of methane, hydrogen, and organic compounds in ultramafic-hosted hydrothermal vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology* 15:381–399.
- Lagaly G, *et al.* (2006a) *Handbook of Clay Science*, F. Bergaya, BKG Theng, G. Lagaly. Elsevier, Amsterdam
- Lailach G y Brindley G (1969) Specific co-absorption of purines and pyrimidines by montmorillonite (Clay-organic studies XV). *Clays Clay Min* 17:95–100.
- Lailach GE, *et al.* (1968a) Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Li-, Na-, Mg-, and Ca-montmorillonite (clay-organic studies XII). *Clays Clay Miner* 16:285–293.
- Lane N y Martin W (2012) The origin of membrane bioenergetics. *Cell* 151:1406–1416.
- LaRowe D y Regnier P (2008) Thermodynamic potential for the abiotic synthesis of adenine, cytosine, guanine, thymine, uracil, ribose, and deoxyribose in hydrothermal systems. *Orig Life Evol Biospheres* 38:383–397.
- Larralde R, *et al.* (1995) Rates of decomposition of ribose and other sugars: implications for chemical evolution. *Proc Natl Acad Sci* 92:8158–8160.

- Lazcano A y Miller S (1996) The origin and early evolution of life: prebiotic chemistry, the pre-RNA world, and time. *Cell* 85:793–798.
- Levy M y Miller S (1998) The stability of the RNA bases: implications for the origin of life. *Proc Natl Acad Sci* 95:7933–7938.
- Lowry O, *et al.* (1961) The stability of pyridine nucleotides. *J Biol Chem* 236:2756–2759.
- Martin W, *et al.* (2008) Hydrothermal vents and the origin of life. *Nat Rev Microbiol* 6:805–814.
- Martin W y Russell M (2007) On the origin of biochemistry at an alkaline hydrothermal vent. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 362:1887–1926.
- McCollom T, *et al.* (1999) Lipid synthesis under hydrothermal conditions by Fischer-Tropsch-type reactions. *Orig Life Evol Biospheres* 29:153–166.
- McCollom T y Seewald J (2007) Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chem Rev* 107:382–401.
- McDermott J, *et al.* (2015) Pathways for abiotic organic synthesis at submarine hydrothermal fields. *Proc Natl Acad Sci* 112:7668–7672.
- Miller S (1987) Which organic compounds could have occurred on the prebiotic earth? In: *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology*. Cold Spring Harbor Laboratory Press, pp 17–27
- Miller S y Bada J (1988) Submarine hot springs and the origin of life. *Nature* 334:609–611.
- Miller S y Lazcano A (1995) The origin of life—did it occur at high temperatures? *J Mol Evol* 41:689–692.
- Nebel O, *et al.* (2014) The role of detrital zircons in Hadean crustal research. *Lithos* 190:313–327.
- Ogata Y, *et al.* (2000) Hydrothermal circulation of seawater through hot vents and contribution of interface chemistry to prebiotic synthesis. *Orig Life Evol Biospheres* 30:527–537.
- Osinski G, *et al.* (2013) Impact-generated hydrothermal systems on Earth and Mars. *Icarus* 224:347–363.
- Perezgasga L, Serrato-Díaz A, Negron-Mendoza A, *et al.* (2005) Sites of adsorption of adenine, uracil, and their corresponding derivatives on sodium montmorillonite. *Orig Life Evol Biospheres* 35:91–110.
- Pirajno F (2005) Hydrothermal processes associated with meteorite impact structures: evidence from three Australian examples and implications for economic resources. *Aust J Earth Sci* 52:587–605.
- Pirajno F (2008) *Hydrothermal processes and mineral systems*. Springer Science & Business Media
- Pirajno F y Smithies R (1992) The FeO/(FeO+ MgO) ratio of tourmaline: a useful indicator of spatial variations in granite-related hydrothermal mineral deposits. *J Geochem Explor* 42:371–381.
- Ponnamperuma C, *et al.* (1963) Formation of adenine by electron irradiation of methane, ammonia, and water. *Proc Natl Acad Sci* 49:737–740.
- Proskurowski G, *et al.* (2008) Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field. *Science* 319:604–607.
- Schoonen M, *et al.* (2004) A perspective on the role of minerals in prebiotic synthesis. *AMBIO J Hum Environ* 33:539–551.
- Shapiro R (1995) The prebiotic role of adenine: a critical analysis. *Orig Life Evol Biospheres* 25:83–98.

- Shock E (1992) Chapter 5 Chemical environments of submarine hydrothermal systems. *Orig Life Evol Biospheres* 22:67–107.
- Simoneit B (2004) Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview. *Adv Space Res* 33:88–94.
- Sowerby S, *et al.* (2001) Effect of temperature on the adsorption of adenine. *Astrobiology* 1:481–487.
- Stockbridge R, *et al.* (2010) The rate of spontaneous cleavage of the glycosidic bond of adenosine. *Bioorganic Chem* 38:224–228.
- Strašák M y Šeršeň F (1991) An unusual reaction of adenine and adenosine on montmorillonite. *Naturwissenschaften* 78:121–122.
- Styrt M, *et al.* (1981) The mineralogy and the isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulfide/sulfate deposits on the East Pacific Rise, 21° N latitude. *Earth Planet Sci Lett* 53:382–390.
- Sun Z, *et al.* (2012) Formation of Fe–Mn–Si oxide and nontronite deposits in hydrothermal fields on the Valu Fa Ridge, Lau Basin. *J Asian Earth Sci* 43:64–76.
- Swadling J, *et al.* (2012) Stability of free and mineral-protected nucleic acids: Implications for the RNA world. *Geochim Cosmochim Acta* 83:360–378.
- Tivey M (2016) Black and White Smokers. *Encycl Mar Geosci* 58–62.
- Tivey M (2007) Generation of seafloor hydrothermal vent fluids and associated mineral deposits. *Oceanography* 20:50–65.
- Tsukahara H, *et al.* (2002) Prebiotic oligomerization on or inside lipid vesicles in hydrothermal environments. *Orig Life Evol Biospheres* 32:13–21.
- Von Damm K (2001) Lost city found. *Nature* 412:127–128.
- Wächtershäuser G (2006) From volcanic origins of chemoautotrophic life to Bacteria, Archaea and Eukarya. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 361:1787–1808.
- Wang X y You J (2015) Study on the molecular structure and thermal stability of purine nucleoside analogs. *J Anal Appl Pyrolysis* 111:1–14.
- Winter D y Zubay G (1995) Binding of adenine and adenine-related compounds to the clay montmorillonite and the mineral hydroxylapatite. *Orig Life Evol Biospheres* 25:61–81.
- Yanagawa H y Kobayashi K (1992) Chapter 8 An experimental approach to chemical evolution in submarine hydrothermal systems. *Orig Life Evol Biospheres* 22:147–159.
- Yang B, *et al.* (2015) Constraints on biotic and abiotic role in the formation of Fe-Si oxides from the PACMANUS hydrothermal field. *Ocean Sci J* 4:751–761.
- The Short Stories of H. G. Wells, ebook, etext. <http://gutenberg.net.au/ebooks06/0609221h.html>. Accessed 4 Jul 2017

Capítulo IV

Conclusiones generales

¿Cómo inició la vida en la Tierra? Independientemente de las hipótesis que traten de explicar los posibles mecanismos para su surgimiento, todas y cada una de ellas, necesitan inevitablemente la disponibilidad de compuestos orgánicos. El estudio de la síntesis, concentración, estabilidad y consecuente complejidad química de la materia orgánica, es fundamental para esclarecer los posibles procesos que pudieron tener lugar en el desarrollo de las primeras formas de vida, y por tanto, es el objetivo de la química prebiótica.

Como es común en todas las áreas de investigación, es difícil mantener una postura que no involucre otras propuestas para explicar el fenómeno en cuestión, y la química prebiótica no es la excepción. Tal como lo mencionó Leslie Orgel¹⁰, en química prebiótica hay enormes discrepancias al considerar cuales modelos pueden ser más consistentes con entornos primitivos, e incluso se ha mencionado que algunos modelos “son más prebióticos que otros”, sin embargo, el término “prebiótico” es muy «laxo».

Independientemente de cuál sea el modelo o condiciones utilizadas para explicar algún proceso que pudo tener lugar durante las primeras etapas de la Tierra, la validez de la

¹⁰ Leslie Orgel (2004) -“Not surprisingly, claims of the type, “My synthesis is more prebiotic than yours” are common. Nonetheless, there is fairly general agreement about the following restrictions on organic synthesis imposed by the requirement for prebiocity:

It must be plausible, at least to the proposers of a prebiotic synthesis, that the starting materials for a synthesis could have been present in adequate amounts at the site of synthesis.

Reactions must occur in water or in the absence of a solvent.

The yield of the product must be “significant”, at least in the view of the proposers of the synthesis.

Clearly “prebiotic” is a very elastic term, and it would not be wise to try to define it too closely”-.

investigación radica en que los resultados contribuyen a colocar una pieza dentro del enorme rompecabezas que es el origen de la vida.

En este trabajo se estudió el efecto de iones inorgánicos disueltos en la sorción de la adenina, la adenosina y el 5'AMP en Na⁺-Montmorillonita. Si bien es difícil considerar un único modelo de composición y concentración de los primeros océanos, naturalmente es más que sólo agua destilada. En particular, el modelo utilizado mostró que los iones inorgánicos pueden interferir de manera importante en la sorción de moléculas orgánicas en montmorillonita. De esta manera, considerar las sales disueltas en los océanos primitivos puede simular un entorno geológico más consistente con las primeras etapas de la Tierra y eventualmente, tener un rol importante en el destino de la materia orgánica y en consecuencia, en la evolución química.

Por otro lado, se demostró que la presencia de la montmorillonita tiene repercusiones importantes en la estabilidad de algunas moléculas orgánicas cuando estas son expuestas a efecto de la temperatura. Este resultado implica que es posible, aún en altas temperaturas (100°C), aumentar la estabilidad de algunas moléculas orgánicas una vez sorbidas en superficies inorgánicas. Este resultado puede ser importante para respaldar las hipótesis que señalan a los manantiales hidrotermales como “nichos de evolución química”. Sin embargo, es preciso mencionar que factores como altas presiones, temperaturas más elevadas, pH de la solución, producción continua de compuestos orgánicos y eventualmente una concentración elevada, son factores que deben ser tomados en cuenta para validar esta hipótesis.

Anexo

Artículo que será enviado a la revista “Origins of Life and Evolution of the Biospheres”

Salinity Effect on the Adsorption of Nucleic Acids Compounds onto Na-Montmorillonite: A Prebiotic Chemistry Experiment

Saúl A. Villafañe-Barajas^{1,3}, João Paulo T. Baú², María Colín-García³, Alicia, Negrón-Mendoza⁴, Alejandro Heredia-Barbero⁴, Teresa Pi Puig³, Dimas A. M. Zaia^{2*}

¹Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., Mexico

²Laboratório de Química Prebiótica, Departamento de Química-CCE, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

³Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., Mexico

⁴Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., Mexico

Abstract

Any proposal of Earth's primitive environments requires a combination of geochemical variables. Many simulated experiments are in aqueous solutions and in the presence of minerals. However, most sorption experiments are performed in distilled water and a few in seawater analogues inconsistent with a representative primitive ocean model.

Therefore, it is necessary to perform experiments that consider the composition and concentration of dissolved salts in the early ocean to understand how these variables could have affected the absorption of organic molecules into minerals. In this work, the absorption of adenine, adenosine and 5'AMP onto Na⁺ montmorillonite was studied using a “primitive ocean analog (4.0 Ga)” from an experimental and computational approaches. Results indicate that dissolved salts affect the absorption in all cases; the size and structure of each organic molecule influence the amount of absorption. Specifically, the X-ray diffraction patterns showed that dissolved salts occupy the interlayer channel in Na-montmorillonite and compete with organic molecules by available sites on it. The absorption capacity is clearly affected by dissolved salts in thermodynamic terms as deduced by isotherm models. Indeed, molecular dynamic models suggest that salts are involved in the formation of complexes, among organic molecules and the inorganic surface, this interaction reduces the adsorption. In general, this research showed that the adsorption process could be affected when using solutions with high concentration of salts, since metals and organic molecules may compete for available sites on inorganic surfaces.

Keywords Nucleobases, adsorption, primitive ocean, montmorillonite, prebiotic chemistry.