



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

Posgrado en Ciencias de la Tierra  
Ciencias Espaciales y Planetarias  
Instituto de Ciencias Nucleares

## **Estabilidad del ácido alfa cetoglutárico en condiciones primigenias probables en medios terrestres y extraterrestres**

### **T E S I S**

Que para optar por el grado de  
**Doctora en Ciencias de la Tierra**

Presenta

**María Luisa Ramírez Vázquez**

**Directora de Tesis: Dra. Alicia Negrón Mendoza**  
**Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM**

Comité tutor: Dra. Karina E. Cervantes de la Cruz (F. Ciencias, UNAM)  
Dra. María Colín García (I. Geología, UNAM)  
Dr. Alejandro Heredia Barbero (ICN, UNAM)

**Ciudad Universitaria, CD. MX.**

**febrero 2020**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Esta tesis se llevó a cabo en el Instituto de Ciencias Nucleares, Laboratorio de Evolución Química, UNAM.

La parte correspondiente al Capítulo III, se llevó a cabo bajo la dirección de la Dra. Eva Mateo Martí, en el Laboratorio para Simulación de la evolución de Ambientes Interestelares y Planetarios, del Centro de Astrobiología (CAB-INTA), en Torrejón de Ardoz, Comunidad de Madrid, España.

**Los resultados de este trabajo fueron presentados en:**

**2018** XI Jornadas y 1er Encuentro Nacional de Investigación en Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Zacatecas, Zacatecas, México. Presentación oral.

XI Congreso Nacional de Astrobiología. Sociedad Mexicana de Astrobiología. Cuernavaca, Morelos, México. Modalidad poster.

**2019** Impacts and their role in the evolution of life. Nordic Network of Astrobiology. Área del cráter Siljan, Tällberg, Suecia. Modalidad póster.

## **Agradecimientos Institucionales**

Al Posgrado en Ciencias de la Tierra de la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser una entidad de gran calidad educativa y por las oportunidades que nos brinda como alumnos.

Al CONACYT, ya que sin su apoyo hubiera sido imposible realizar este trabajo, agradezco por la beca 490940 y la beca mixta recibida que me permitieron acceder a instrumentación de primer nivel para completar la segunda parte experimental de este proyecto.

Al Programa de Apoyo de Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), por los recursos brindados para adquisición de materiales y reactivos de este trabajo, con el proyecto IN110919.

A la Dra. Teresa Pi Puig, del Instituto de Geología-UNAM, por el análisis de XRD de las muestras minerales. Al Dr. Antoni Camprubí Cano (de la misma institución), por la donación de la zeolita.

Al Centro de Astrobiología (CAB-INTA) por permitirme acceder a sus instalaciones, principalmente a la Dra. Eva Mateo Martí, por todo su apoyo, paciencia y amabilidad, al Msc. Santos Gálvez Martínez, por su disposición a enseñar el uso correcto del equipo de XPS, a la Dra. Marta Ruiz Bermejo, por permitirme hacer uso de material en el Laboratorio de Química Prebiótica, en la misma institución.

Al Instituto de Ciencias Nucleares, gracias por contribuir al desarrollo científico en nuestro país, así como a la Universidad Nacional Autónoma de México, por las oportunidades, la infraestructura, cultura... por ser mi segundo hogar todo este tiempo.

A la QFB Claudia Camargo Raya, por su apoyo, optimismo y disposición en el laboratorio, al M. en C. Benjamín Leal Acevedo y al Fís. Francisco García Flores de la Unidad de Irradiación del ICN. Al Sr. José Rangel Gutiérrez, por apoyarme a fracturar las muestras minerales.

A los miembros del Comité Tutorial: Dra. Alicia Negrón Mendoza, Dra. María Colín García, Dra. Karina Cervantes de la Cruz, Dr. Alejandro Heredia Barbero, gracias por brindarme su apoyo, por sus comentarios valiosos, su atención y orientación.

## Agradecimientos y dedicatoria

*“Yo voy soñando caminos  
de la tarde. ¡Las colinas  
doradas, los verdes pinos,  
las polvorientas encinas!...  
¿Adónde el camino irá?  
Yo voy cantando, viajero  
a lo largo del sendero...  
-la tarde cayendo está-.”*  
Antonio Machado

A mis padres: José Luis y María Luisa. A Elías. Son lo mejor y más preciado que la vida pudo brindarme. Gracias por confiar en mí y educarme de la mejor manera y criarme en un hogar amoroso y respetuoso.

Gracias a mi tutora, la Dra. Alicia Negrón, por confiar en mí y apoyarme siempre. Es necesario un guía cuando el camino es largo e inédito. Científica ejemplar y mujer extraordinaria.

Gracias a la Dra. Karina Cervantes, Dra. María Colín y Dr. Alejandro Heredia, por escucharme y auxiliarme cuando lo necesité, además de fungir como tutores.

Gracias a la Dra. Vivi Vajda, por recibirme amablemente en su hogar, llevarme a conocer un poco de Estocolmo, presentarme a sus colegas del Naturhistoriska Riksmuseet y darme consejos muy valiosos que tendré en cuenta de ahora en adelante.

Gracias a mis queridos amigos del laboratorio que hicieron mis días mejores, me hicieron reír, me abrazaron al llorar, por apoyarme con mis dudas. Compañeros de labor, camino y viaje, gracias por brindarme su amistad que atesoraré por siempre. Los quiero mucho.

A Rodrigo, gracias por caminar a mi lado, mi compañero de vida.

A los que ya no están: especialmente para mi Papi Chuy y mi Pepi. Al tío Efraín.  
Para CAPE21: ¡una más!

## ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras .....	VIII
Índice de tablas .....	IX
Esquemas .....	IX
RESUMEN .....	X
SUMMARY .....	XII
CAPÍTULO I. ....	1
INTRODUCCIÓN GENERAL .....	1
1.1. Origen de la vida, evolución química y química prebiótica .....	1
1.2. Sistema solar y Tierra primitiva .....	4
1.3. Huellas del pasado .....	6
1.4. Minerales y evolución química .....	7
1.5. Ambientes geológicos terrestres estudiados en química prebiótica.....	11
1.6. Ambientes extraterrestres y evolución química .....	13
1.7. Alfa-cetoácidos: ácido $\alpha$ -cetoglutárico .....	15
1.8. HIPÓTESIS .....	16
1.9. OBJETIVOS .....	17
Objetivo general .....	17
Objetivos particulares.....	17
1.10. JUSTIFICACIÓN .....	17
CAPÍTULO II. ....	19
CONSIDERACIÓN DE UN SISTEMA PRIMIGENIO TERRESTRE: ESTABILIDAD DEL ÁCIDO $\alpha$ -CETOGLUTÁRICO EN UN AMBIENTE HIDROTERMAL SIMULADO, GENERADO POR IMPACTO .....	19
2.1. INTRODUCCIÓN .....	19
2.1.1. Sistemas hidrotermales en química prebiótica .....	19
2.1.2. Cráteres de impacto: formación, tipos y sistemas hidrotermales post impacto.....	20
2.1.3. Radiación ionizante en la Tierra primitiva .....	29
2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	31
2.2.1. Estabilidad del AKG frente a cambios de pH.....	31
2.2.2. Sorciones .....	31
2.2.3. Efecto de la temperatura.....	33
2.2.4. Efecto de la radiación ionizante.....	34
2.2.5. Técnicas analíticas para la obtención de resultados .....	35
2.3. RESULTADOS.....	38
2.3.1. Análisis de la estabilidad con cambios de pH.....	38
2.3.2. Caracterización de minerales.....	38
2.3.3. Técnicas analíticas para la obtención de resultados .....	39

2.3.4.	Sorciones .....	39
2.3.5.	Efecto de la temperatura .....	41
2.3.6.	Efecto de la radiación ionizante .....	43
2.4.	DISCUSIONES Y CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO .....	47
<b>CAPÍTULO III. ....</b>		<b>54</b>
<b>CONSIDERACIÓN DE UN SISTEMA PRIMIGENIO EXTRATERRESTRE: SISTEMA HIDROTERMAL GENERADO POR IMPACTO SOBRE LA SUPERFICIE MARCIANA. ....</b>		<b>54</b>
3.1.	INTRODUCCIÓN .....	54
3.1.	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	57
2.4.1.	Cámara de simulación de atmósferas y superficies planetarias (PASC). ....	58
2.4.2.	Técnicas analíticas para la obtención de resultados: XPS .....	59
2.5.	RESULTADOS.....	61
2.5.1.	Magnetita .....	61
3.1.1.	Hematita .....	66
2.6.	DISCUSIONES Y CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO .....	70
<b>CAPÍTULO VI. ....</b>		<b>73</b>
<b>DISCUSIONES Y CONCLUSIONES GENERALES SOBRE LA ESTABILIDAD DEL AKG EN MEDIOS TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES.....</b>		<b>73</b>
<b>¿POR QUÉ ES RELEVANTE EL ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DEL ÁCIDO <math>\alpha</math>- CETOGLUTÁRICO? .....</b>		<b>73</b>
La radiación ionizante como fuente de energía .....		76
<b>IMPORTANCIA DE LOS SISTEMAS HIDROTERMALES GENERADOS POR IMPACTO EN EVOLUCIÓN QUÍMICA .....</b>		<b>78</b>
<b>PERSPECTIVAS .....</b>		<b>82</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>		<b>83</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>		<b>86</b>
<b>APÉNDICE .....</b>		<b>99</b>
<b>Publicaciones derivadas de la presente tesis .....</b>		<b>101</b>

## Índice de figuras

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Línea del tiempo de la Tierra primitiva y los acontecimientos más importantes.	3
2	Esquema de la estructura de la monmtorillonita.	9
3	Estructura de la clinoptilolita.	10
4	Representación de la celda unidad de la pirita.	11
5	Estructura química del ácido $\alpha$ -cetoglutárico (AKG).	16
6	Esquema de la sección transversal de dos tipos de cráteres de impacto.	21
7	Esquema de un sistema hidrotermal generado por impacto.	23
8	Arreglo experimental del sistema de calentamiento estático.	33
9	Metodología general para simulación de ambiente terrestre.	35
10	Reacción de derivatización del AKG con OPDA.	36
11	Cromatograma representativo del pico de la disolución estándar de AKG.	39
12	Cinética de sorción de AKG sobre diferentes minerales.	40
13	Diferencias en los porcentajes de sorción cuando el pH se modifica.	40
14	Termólisis AKG con y sin minerales.	42
15	Cromatogramas de muestras sometidas a T=250°C.	43
16	Descomposición del AKG debida a radiación gamma.	44
17	Formación de ácido succínico y su espectro de masas.	45
18	Radiólisis heterogénea mineral-AKG.	46
19	Degradación de algunos ácidos carboxílicos en disolución acuosa y pH ácido, expuestos a diferentes dosis de radiación.	48
20	Estructura de la magnetita.	55
21	Estructura de la hematita.	56
22	Diagrama de flujo de la metodología utilizada en el Capítulo III.	58
23	Cámara de simulación de atmósferas y superficies planetarias (PASC).	59
24	Equipo de espectroscopía de fotoemisión de rayos-X.	60
25	Espectros XPS de C 1s y O 1s de la sorción de AKG sobre magnetita.	62
26	Espectros XPS comparativos entre la magnetita blanco y con sorción de AKG.	63
27	Espectro comparativo XPS de la región del C 1s para todas las interacciones magnetita-AKG.	64
28	Espectros XPS del análisis de los experimentos de la interacción hematita-AKG a 50°C.	67
29	Espectros XPS de las muestras del sistema heterogéneo hematita-AKG a 90°C.	69
30	Sorción de AKG sobre magnetita y hematita.	70
31	Reacciones del ciclo del ácido cítrico.	73
32	Productos de radiólisis del ácido acético.	74
33	Equilibrio ceto-enol del ácido $\alpha$ -cetoglutárico.	75
34	Reacción general de la esterificación de Fischer.	100



## Índice de tablas

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Minerales y sus posibles roles en evolución química.	8
2	Fuentes de calor en los sistemas hidrotermales generados por impacto.	25
3	Ejemplos de cráteres con sistemas hidrotermales asociados y sus características.	28
4	Dosis anuales estimadas (Gy/año) hace 3.8 Ga en la corteza terrestre	30
5	Ajustes en los pH de sistemas mineral-AKG.	32
6	Estabilidad del AKG a diferentes valores de pH	38
7	Fases minerales identificadas en las muestras de pirita y zeolita.	38
8	Comportamiento de la disolución acuosa de AKG frente a la variación de la temperatura.	41
9	Productos de la radiólisis de ácidos carboxílicos en la literatura.	47
10	Resultados comparativos de los elementos representativos de la magnetita.	61
11	Resultados generales del análisis a través de XPS para las diferentes interacciones del AKG con la magnetita.	65
12	Resultados comparativos de los elementos representativos de la hematita.	66
13	Resultados generales del análisis a través de XPS para las diferentes interacciones del AKG con hematita.	68
14	Síntesis de la información obtenida para ambos sistemas en este trabajo	84

## Esquemas

<b>Núm</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Mecanismos de radiólisis de reacciones de adición y abstracción para el AKG	49
2	Posibles mecanismos de obtención de ácido succínico, $\alpha$ -hidroxiglutarico y dioles.	50

## RESUMEN

Los precursores de reacciones químicas abióticas pudieron haberse encontrado en distintos medios en el periodo de evolución química, desde cometas y asteroides, hasta en planetas como la Tierra. Estos precursores son relevantes en los estudios de química prebiótica pues, a través de sus características químicas, se pueden conocer parámetros como la estabilidad de dichos compuestos, la reactividad, la interacción con minerales y productos probables que puedan obtenerse de las reacciones que suceden debido a las fuentes de energía disponibles en este periodo hipotético.

Actualmente, se tienen bien identificados a los compuestos químicos que forman parte de rutas metabólicas en los seres vivos, entre las que se encuentran el ciclo del ácido cítrico, y la glucólisis, entre otros. En el ciclo del ácido cítrico, también conocido como ciclo de Krebs, participan moléculas pertenecientes al grupo de los ácidos carboxílicos, donde cada una de las moléculas es igualmente importante para completar dicho ciclo. Entre estos ácidos, se encuentra el ácido  $\alpha$ -cetoglutarico, un ácido dicarboxílico con un grupo cetona en el carbono alfa adyacente a uno de los grupos carboxilos, el cual promueve una reacción de descarboxilación oxidativa donde se produce  $\text{CO}_2$ . El ácido  $\alpha$ -cetoglutarico pudo haber existido en condiciones abióticas, ya que se han encontrado moléculas de este tipo en condritas carbonosas.

En este trabajo, se estudió la estabilidad del ácido  $\alpha$ -cetoglutarico en condiciones simuladas terrestres y extraterrestres. Para ello, se tomó en cuenta un ambiente probable en la Tierra primitiva, que, además, es plausible en planetas rocosos como Marte: los sistemas hidrotermales generados por impacto.

Se ha propuesto que los minerales pudieron tener una participación importante en las reacciones prebióticas debido a sus características fisicoquímicas, lo cual los hace fungir como catalizadores, concentradores de moléculas o protectores ante agentes desestabilizantes en el medio. Conforme a lo descrito en la literatura sobre este tipo de sistemas hidrotermales, se seleccionaron 3 minerales para la simulación del ambiente terrestre (pirita, montmorillonita y zeolita) y 2 para el sistema marciano (hematita y magnetita). Además de la energía térmica inherente a los sistemas hidrotermales, se utilizó radiación (ionizante y UV) como promotora de reacciones químicas.

Los resultados de la presente investigación mostraron que, para la simulación del ambiente terrestre, el ácido  $\alpha$ -cetoglutárico es lábil frente a la radiación ionizante, aunque la presencia de superficies minerales puede ayudar a aumentar su estabilidad. En el caso de la energía térmica, la molécula puede persistir a temperaturas menores de 150°C, pues a temperaturas mayores, se descompone gradualmente. Todos los minerales utilizados en este trabajo, a excepción de la zeolita, presentan acción catalizadora, es decir, contribuyen a la descomposición debida al aumento de temperatura. Lo anterior significa que en general, el ácido  $\alpha$ -cetoglutárico es estable en condiciones simuladas de sistemas hidrotermales generados por impacto sólo en ciertas condiciones de temperatura y dosis de radiación. Si estas condiciones no se cumplen, la estabilidad del ácido  $\alpha$ -cetoglutárico se ve comprometida, sin embargo, se derivan reacciones químicas que dan como resultado otros productos que pudieron ser relevantes en evolución química.

Para el sistema hidrotermal generado por impacto en ambiente extraterrestre, se observa que este no favorece la estabilidad del ácido  $\alpha$ -cetoglutárico, pues el efecto general obtenido es la catálisis, por lo que su estabilidad en este tipo de ambientes no es viable.

## SUMMARY

The precursors of abiotic chemical reactions could be found on various environments on chemical evolution period, as comets and asteroids, as well as in planets like earth. Those precursors are relevant in prebiotic chemistry studies, since through their chemical characteristics, different parameters as stability of the compounds, reactivity, mineral-interaction, and possible products that can be obtained of the reactions that happens due to available energy sources on this hypothetical period.

Nowadays, the molecules that participate on metabolic pathways of living beings are well known, as citric acid cycle, glycolysis, etc. The molecules that make up citric acid cycle, (also known as Kreb's cycle) are the ones that belongs to carboxylic acids group, where each of those molecules is equally relevant for complete the cycle. Among those acids, is the  $\alpha$ -ketoglutaric acid, a dicarboxylic acid with a keto group on the alpha carbon contiguous to one of the carboxylic groups. This molecule promotes oxidative decarboxylation, and  $\text{CO}_2$  are produced.  $\alpha$ -ketoglutaric acid could have existed in abiotic conditions, since this kind of molecules have been found on carbonaceous chondrites.

On this work, the stability of  $\alpha$ -ketoglutaric acid was studied, under simulated terrestrial and extraterrestrial conditions. A plausible environment on primitive earth and also in rocky planets like Mars, was took into account: the impact-induced hydrothermal systems. It has been proposed that minerals could have an important participation on prebiotic reactions owing to their physicochemical characteristics, they can act as catalysts, molecule concentrators or environmental destabilizing agent protectors. In agreement to literature about this type of hydrothermal systems, 3 minerals were selected for the terrestrial environment simulation (pyrite, montmorillonite and zeolite) and 2 for the extraterrestrial (magnetite and hematite). Besides of the inherent thermal energy of hydrothermal systems, radiation (ionizing and UV radiation) was used as chemical reaction promoter.

Results shown that the  $\alpha$ -keto glutaric acid is labile in the presence of ionizing radiation, although mineral surfaces can increase their stability. In the case of thermal energy, the molecule could survive at lower temperatures of  $150^\circ\text{C}$ , as it gradually decomposes at higher temperatures. All the minerals used in this work, except zeolite, has

a catalytic action, thus, they contribute to  $\alpha$ -keto glutaric acid decomposition due to the rising of temperature. Hence,  $\alpha$ -ketoglutaric acid is stable only on certain temperature and radiation dose condition, if those conditions are not favorable, the AKG could be very unstable, however, chemical reactions can occur that produce another relevant compound for chemical evolution.

On the other hand, the simulation of an impact-induced hydrothermal system in Martian conditions exhibited that it is not a favorable environment for AKG, since their stability is not viable.

# CAPÍTULO I.

---

## INTRODUCCIÓN GENERAL

*Bajo la roca,  
magma y lava aún dormida  
en la inquietud de lo no visto  
presentirnos: sospechar  
cómo cruza su propio campo la materia  
el misterio de nacer.*  
J. Taboada

### 1.1. Origen de la vida, evolución química y química prebiótica

A lo largo del tiempo, se han propuesto explicaciones con diversas perspectivas respecto al origen de la vida. Algunos filósofos de la antigua Grecia como los materialistas: Tales de Mileto, Anaximandro o Demócrito, que proponían elementos como el agua, el fuego y el aire, o sus combinaciones como el origen de los seres vivos; los idealistas como Platón y Aristóteles, quienes afirmaban que la vida no podía originarse sin una fuerza superior de por medio, iniciaron la discusión sobre este tema. El filósofo romano Tito Lucrecio Caro, propuso que surgió de la Tierra debido a la lluvia al calor del sol sin necesidad de la intervención divina. Otra propuesta fue la generación espontánea, la cual fue luego refutada por Luis Pasteur en 1861. La hipótesis de la panspermia sugiere que la vida en la Tierra surgió a partir de un microorganismo proveniente del espacio que se originó y habitó en otro planeta (Lazcano-Araujo, 1989).

Si bien Charles Darwin no aborda el problema del origen de la vida en su libro “El origen de las especies”, en una carta dirigida a un amigo, Darwin llegó a concebir un ambiente primitivo como sitio posible del surgimiento de vida, este ambiente consistía en un pequeño charco de agua templada que contenía sales nitrogenadas y fosfóricas, con fuentes de energía disponibles como la luz y el calor, donde pudieran ocurrir reacciones químicas (“the warm little pond”). Esto sucedió décadas antes de que se reconociera al fósforo como un elemento esencial para el metabolismo y la herencia (Follmann y Brownson, 2009) , sin embargo, la fuente de fósforo en la Tierra primitiva que proveyó a las moléculas biológicas es aún un enigma.

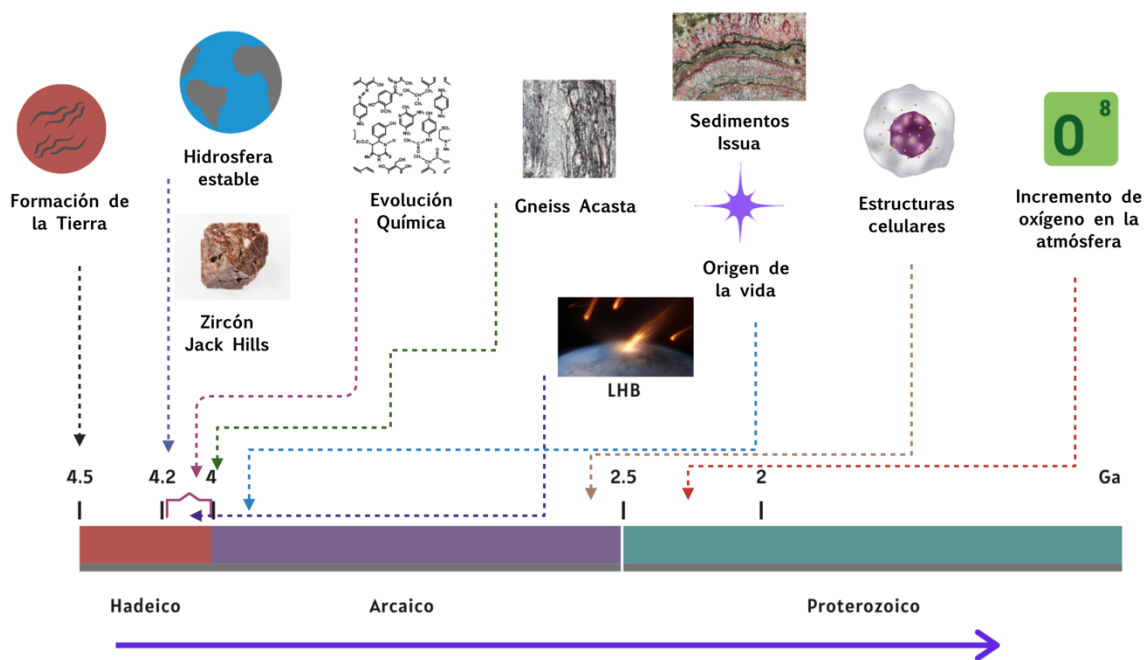
Alexander I. Oparin (1924) propuso que era necesario un largo periodo de síntesis abiótica de compuestos orgánicos para la aparición de los primeros seres vivos en la Tierra (Chela-Flores y Raulin, 1996). John D. Haldane, tenía ideas similares a las de Oparin, pues sugirió que los primeros seres “vivos” fueron probablemente moléculas grandes sintetizadas gracias a la radiación solar, las cuales solamente tenían la capacidad de reproducirse en el medio favorable en el que se originaron (Haldane, 1967).

Antes de que la Evolución Química tuviera una definición formal, ya existían propuestas experimentales en torno al origen de la vida, por ejemplo, en nuestro país, Alfonso Luis Herrera comenzó a desarrollar una teoría llamada “Plasmogenia”. Sus ideas fueron plasmadas en el libro *Nociones de Biología* (1904) y posteriormente en *La Gaceta de la Plasmogenia* y *Le Bulletin du Laboratoire de Plasmogenie*. Él propone la plasmogenia como un estudio sobre el origen del protoplasma, una sustancia usada como equivalente al fluido interno de la célula (lo que ahora conocemos como cito y nucleoplasma). Aunque sus experimentos no fueron realizados considerando condiciones prebióticamente plausibles, utilizó compuestos importantes, como el tiocianato y el formaldehído. Herrera promovió el darwinismo, además, es considerado como uno de los fundadores de la biología en México, pues en su época se dio una transición entre la historia natural y dicha ciencia (Ledesma-Mateos y Cleaves, 2016).

Varios años después, el químico estadounidense Melvin Calvin, propone el término de *evolución química*, definiéndolo como “el periodo siguiente a la formación de la Tierra, pero anterior a la aparición de los sistemas que podemos denominar vivos, en el cual se formaron compuestos químicos de diferentes grados de complejidad sobre la superficie de la Tierra” (Calvin, 1955) es decir, que durante este periodo hipotético, pudieron existir reacciones químicas que después llevarían al origen de la vida en la Tierra, e incluso en otros lugares del universo (Figura 1). Es fácil asociar a las moléculas orgánicas con la vida, sin embargo, la formación o existencia de estas moléculas no implica necesariamente la presencia de vida (Gargaud *et al.*, 2012), lo cual es muy importante recalcar, por ello debemos tomar a la evolución química de manera separada al origen de la vida, aunque la primera sea posiblemente el principio que llevó a ello.

La química prebiótica, es “el estudio de la síntesis abiótica, en forma experimental, de los compuestos orgánicos que pudieron ser necesarios para el origen

de la vida”, aunque en ocasiones se toman los conceptos de evolución química y química prebiótica como sinónimos. La síntesis en el laboratorio de la urea en 1828 por Friedrich Wöhler, de la alanina por Adolph Strecker, y carbohidratos por A. M. Butlerov, demostraron la obtención de productos orgánicos a partir de otros inorgánicos, no obstante estos ensayos no se desarrollaron con el interés de entender procesos de evolución química, pues no fue hasta la década de los 50s, cuando científicos como el mismo Calvin y Stanley Miller realizaron experimentos tomando en cuenta los posibles ambientes primitivos para la formación de moléculas orgánicas y su repercusión para el posterior surgimiento de la vida. La química prebiótica sigue siendo un área de investigación en curso (Gargaud y Martin, 2005; Lazcano, 2010). La química prebiótica es un área multidisciplinaria. Para comprender mejor los probables procesos de evolución química, es necesario tomar en cuenta los orígenes de la Tierra y ambientes geoquímicos primitivos, también es necesario, dependiendo del tipo de estudio, conocer las características de otros planetas, satélites, cuerpos celestes, o exoplanetas, pues la evolución química pudo suceder en otros cuerpos planetarios además de la Tierra.



**Figura 1.** Línea del tiempo de la Tierra primitiva y los acontecimientos más importantes (adaptada de A. Valley 2014 y Becerra *et al.*, 2007).



## 1.2. Sistema solar y Tierra primitiva

El sistema solar se formó hace aproximadamente 4.5 Ga<sup>1</sup>. La hipótesis nebular es mayormente aceptada para explicar el origen del sistema solar. Esta hipótesis indica que el sistema solar se formó de una parte de una enorme nube de gas y polvo<sup>2</sup>, la cual comenzó a contraerse debido a la interacción con la onda de choque de una supernova cercana cuyo material también enriqueció a la nube. Debido a la conservación del momento angular, la nube se contrajo y adquirió luego una forma de disco conocida como disco protoplanetario. Gracias a la acreción de partículas, se formaron cuerpos más grandes que luego ocuparon órbitas a diferentes distancias del Sol, que es la estrella central. Debido a que la temperatura era más alta en las regiones cercanas al Sol, las partículas de hielo<sup>3</sup> no eran viables y dominó la acreción de material rocoso y metálico, no así en las regiones más externas, donde hubo coalescencia de cuerpos distintos, como los planetas gigantes gaseosos (Cleaves, 2012; Rothery *et al.*, 2018).

La Tierra se formó rápidamente, luego del nacimiento del sistema solar. Algunos cálculos sugieren que alcanzó la mayor parte de su masa en los primeros 10 Ma (Valley, 2006). Los detalles sobre los mecanismos de separación entre el núcleo y el manto aún son discutidos, aunque en principio, se puede considerar que fue según las densidades de las fases metálica y de silicatos, ya que la fuerza de gravedad atraería a la primera al centro del planeta (Gargaud *et al.*, 2012). Antes de la formación de la Luna, la Tierra era un sitio inhóspito, donde existían océanos de magma, los cuales pudieron ser consecuencia de las altas temperaturas asociadas a la energía gravitacional producida por la diferenciación de las fases anteriormente mencionadas, además de la energía provista por radionúclidos de vida corta, como el <sup>26</sup>Al y el <sup>60</sup>Fe (Gargaud *et al.*, 2006; Hosono *et al.*, 2019). Luego de estos tempestuosos eventos, se darían condiciones ambientales (el enfriamiento del océano de magma, la formación de la corteza, condensación del agua, la formación de la atmósfera) que progresivamente permitirían el desarrollo de la evolución química y el surgimiento de la vida.

---

<sup>1</sup> Ga= 1x10<sup>9</sup> años, es decir, mil millones de años.

<sup>2</sup> En este contexto, el polvo se refiere a pequeñas partículas sólidas formadas a partir de aglomeraciones individuales de átomos o moléculas. Pueden pensarse como fragmentos de roca y hielo.

<sup>3</sup> Hielo aquí significa la fase sólida de compuestos volátiles como CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N.

Gracias al descubrimiento y dataciones de zircones ( $ZrSiO_4$ ) en la formación Jack Hills<sup>4</sup>, se ha propuesto que en el eón Hadeano<sup>5</sup> (~4.3 Ga) ya existía agua líquida en la Tierra. Además, la presencia y composición de estos minerales puede implicar un entorno rocoso en el cual se formaron, que pudo ser no tan máfico como el basalto, sino de naturaleza continental, que se diferenció del manto en un ajuste tectónico, donde grandes islas basálticas (ya sea sumergidas o expuestas) rodeaban pequeñas masas graníticas (Lunine, 2006; Valley *et al.*, 2002). Se ha sugerido también la presencia de masas de tierra subaéreas, ya que las rocas graníticas de donde provienen los zircones pudieron haberse formado en parte gracias a sedimentos ricos en arcillas (Sleep, 2010). Las rocas más antiguas de la Tierra datan fechas de hace 4.03-3.96 Ga y se encuentran en el Complejo Gneiss Acasta, en el cratón Slave, en Canadá. Estas rocas son complejos de ensamblaje heterogéneo de TTG (tonalita-trondhjemitita-granodiorita), tectónicamente intercalados con anfibolita, rocas ultramáficas y granito rosa (Condie, 2018). En este mismo sitio, también se han encontrado zircones que revelan una edad de 4.2 Ga, en el interior de rocas graníticas de 3.9 Ga. Aunque los zircones pueden originarse en otras rocas ígneas como carbonatitas, kimberlitas, sienitas y rocas máficas, se ha publicado (Iizuka *et al.*, 2006) que los zircones del complejo Acasta sugieren un origen magmático y no metamórfico, lo que implicaría su formación en la corteza continental para luego emplazarse en el complejo Acasta. Lo anterior puede tomarse como evidencia de la existencia de corteza continental Hadeana (o hadeica) granítica que fue retrabajada a la corteza continental en el Arqueano (o eón Arcaico)<sup>6</sup> temprano.

Por otro lado, en el Complejo Gneiss Istaq<sup>7</sup> se encuentra el cinturón de rocas verdes de Isua. Esta formación presenta una alteración por metasomatismo, no obstante, el cinturón se reconoce por contener basaltos y andesitas-reolitas acojinadas, formación de

---

<sup>4</sup> Jack Hills es una zona localizada en Mid West, Western Australia, en el cratón Yilgarn. Comprende un cinturón de rocas supracrustales plegadas y metamorfoseadas.

<sup>5</sup> Periodo que abarca desde la formación de la Tierra hasta 4.0 Ga

<sup>6</sup> Periodo subsecuente al Hadeano, que abarca desde 4.0 Ga hasta 2.5 Ga (Cohen, Finney, Gibbard, y Fan, 2016).

<sup>7</sup> El Gneiss Istaq se encuentra en la región de Nuuk, en Groenlandia.

hierro bandeado (BIF, por sus siglas en inglés), rocas dómicas sedimentarias, conglomerados polimícticos, y rocas ultramáficas (Condie, 2018). Isua es el sitio que actualmente se reconoce por contener la evidencia directa más antigua de océanos, debido a las BIF y a las lavas acojinadas, con edades de entre 3.8 y 3.7 Ga (Nutman, 2006).

Se sugiere que la atmósfera generada durante la acreción fue cálida, densa y rica en CO<sub>2</sub>, la cual se fue transformando a lo largo de varios cientos de millones de años en una atmósfera menos densa y débilmente reductora (N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> y bajas cantidades de H<sub>2</sub>). Las propuestas de la composición atmosférica del Hadeano son importantes para el estudio de exoplanetas, ya que a través de ellos también se pueden comprender los procesos en la Tierra primitiva (Kasting, 2018).

### **1.3. Huellas del pasado**

Los ambientes sedimentarios son considerados los más adecuados cuando se busca evidencia de vida primitiva, debido a que su formación se asocia con el agua, que es un requerimiento para la vida. Hay tres regiones principales conocidas donde se pueden encontrar sedimentos antiguos: Isua y Akilia en Groenlandia (edades de 3.8-3.7 Ga, como se mencionó anteriormente), Pilbara, Australia (3.5-3.3 Ga) y Barberton, en Sudáfrica (3.5-3.3 Ga). La actividad tectónica hace imposible el hecho de encontrar sedimentos más antiguos (Westall, 2005).

Existen estructuras que pueden proporcionar datos sobre las fechas de la presencia de la vida prístina: los estromatolitos, que se definen como “estructuras sedimentarias acrecionales, comúnmente en estratos finos, megascópicos y calcáreas, se infiere que se formaron debido a comunidades de microorganismos formadores de esteras, secretores de mucílago, principalmente microbios fotoautótrofos (Schopf, 2006). Además, al ser estructuras sedimentarias proporcionan información sobre los ambientes donde se formaron, es decir, en aguas someras. Los estromatolitos no presentan las estructuras microbianas que los originaron, ya que probablemente se perdieron debido al carbonato en crecimiento durante la diagénesis y litificación (Eriksson *et al.*, 2004). Se

han registrado estromatolitos con edades de hasta ~3.5 Ga en la región del cratón de Pilbara (Schopf, 2006). Recientemente se ha publicado el hallazgo de estromatolitos en el cinturón de rocas verdes de Isua que datan ~3.7 Ga (Nutman, *et al.*, 2016; Nutman *et al.*, 2019), sin embargo, también se ha sugerido que dichas estructuras probablemente no sean de origen biológico, por lo que aún existe un debate sobre estos sistemas (Allwood, *et al.*, 2018).

#### **1.4. Minerales y evolución química**

Se cree que los planetas rocosos son los más adecuados para contener vida, ya que cuentan con una superficie sólida que puede también tener presencia de agua líquida y temperaturas que permitan su existencia. Para ello, es necesario que el planeta se encuentre relativamente cerca de su estrella, por lo que la composición del planeta sea en su mayoría compuestos inorgánicos como óxidos metálicos y silicatos (Cleaves II *et al.*, 2012). Desde las propuestas de J. D. Bernal (1949) y V. M. Goldschmidt (1952), se ha considerado a los minerales como participantes en el origen de la vida.

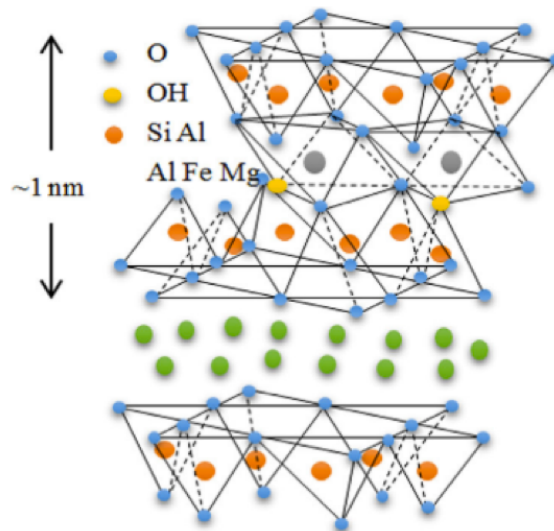
Los minerales tienen características fisicoquímicas particulares, y pudieron haber participado como concentradores, protectores, catalizadores y plantillas de moléculas orgánicas prebióticas. La adsorción superficial de compuestos orgánicos posee la ventaja de concentrarlas en un solo sitio, o de remover moléculas que en disolución interfieren en reacciones. Los minerales con propiedades catalíticas pueden generar radicales libres en la superficie cuando son irradiados con luz ultravioleta. Estas especies pueden catalizar la formación o destrucción de moléculas orgánicas. La adsorción de moléculas orgánicas en los canales interlaminares de minerales como las arcillas, puede promover la protección ante la luz (radiación) y evitar su descomposición. Los posibles escenarios prebióticos para los procesos de la evolución química incluyen sistemas donde existen superficies minerales, agua, sales y, por supuesto, moléculas orgánicas (Cleaves II *et al.*, 2012; Maurel y Leclerc, 2016) . Se han propuesto diferentes grupos de minerales que pudieron haber participado en la evolución química, tales como los feldespatos, la piritita, las zeolitas, el olivino, el rutilo, el cuarzo, las zeolitas y las arcillas. En la Tabla 1 se describen algunas características de estos minerales.

**Tabla 1.** Minerales y sus posibles roles en evolución química (adaptada de Hazen, 2012).

Mineral	Fórmula	Roles propuestos	Estudios
<i>Pirrotita</i>	Fe <sub>1-x</sub> S	Reductor	(Cody <i>et al.</i> , 2000; de Aldecoa <i>et al.</i> , 2013)
<i>Pirita</i>	FeS <sub>2</sub>	Sorción Concentrador	(Bebíe y Schoonen, 1999; Blochl, <i>et al.</i> , 1992; Huber y Wächtershäuser, 1997)
<i>Millerita</i>	NiS	Reductor	(Cody <i>et al.</i> , 2004)
<i>Calcita</i>	CaCO <sub>3</sub>	Selección molecular Concentrador	(Hazen, Filley, y Goodfriend, 2001)
<i>Feldespatos</i>	K, Na, Ca Aluminosilicatos	Sorción, Organizadores Protectores	(Smith, 1998)
<i>Arcillas</i>	Mg, Al silicatos	Sorción, Organizadores Promueven polimerización	(Cleaves II <i>et al.</i> , 2012; J. P. Ferris, 2005; Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2004)
<i>Zeolitas</i>	Aluminosilicatos hidratados (mesoporosos)	Selección molecular Polimerización	(Phuakkong <i>et al.</i> , 2011; Smith, 1998)
<i>Rutilo</i>	TiO <sub>2</sub>	Reductor de nitrógeno Sorción Concentradores	(Cleaves <i>et al.</i> , 2010)
<i>Uraninita</i>	UO <sub>2</sub>	Fuente de energía para síntesis	(Ebisuzaki y Maruyama, 2017)

Probablemente, las arcillas fueron el grupo mineral más relevante y abundante en la Tierra primitiva. Son minerales aluminosilicatos con estructuras laminares, capaces de intercambiar de iones: poseen un exceso de carga negativa en los sitios interlaminares y algunas como las arcillas, están cargadas positivamente en las orillas. Las moléculas orgánicas pueden adsorberse en cualquiera de estos sitios. Algunos minerales de arcillas como la montmorillonita tienen la capacidad de expandirse o contraerse según las condiciones de hidratación/deshidratación. Estos aspectos hacen que las arcillas sean minerales muy estudiados en química prebiótica (Maurel y Leclerc, 2016; Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2004).

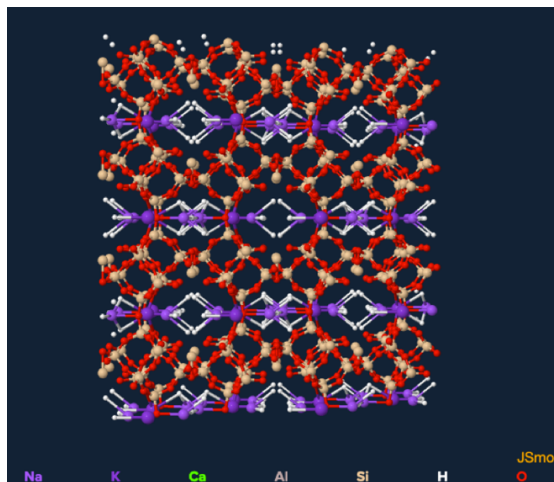
La montmorillonita es un filosilicato, del grupo de las esmectitas que se conforma de dos tipos de hojas estructurales: octaédricas y las tetraédricas. Éstas últimas se componen de tetraedros de silicio-oxígeno unidos a tetraedros vecinos y al compartir tres esquinas dan como resultado una red hexagonal. La cuarta esquina restante de cada tetraedro forma parte de la hoja octaédrica adyacente. La hoja octaédrica suele estar compuesta de aluminio o magnesio, en coordinación con el oxígeno de la hoja tetraédrica y con hidroxilo (Figura 2). El conjunto de estas hojas, forma una capa, las cuales se pueden unir en un cristal de arcilla mediante cationes entre las capas, por fuerzas de Van der Waals, fuerzas electrostáticas o enlaces de hidrógeno (Uddin, 2018). Su fórmula general se representa como  $R_{0.33}Al_2Si_4O_{10}(OH)_2+nH_2O$ , donde R representa cationes, como el  $Na^+$ . Las capas están cargadas positivamente y en el espacio interlamilar puede haber moléculas de agua en las esmectitas hidratadas, las cuales pueden ser desplazadas por compuestos que contengan radical  $HO^-$  u  $O=$  (Zhou, Tong, y Yu, 2019).



**Figura 2.** Esquema de la estructura de la montmorillonita. Tomado de Zhou, Tong, y Yu, 2019.

Las zeolitas son sólidos cristalinos y porosos basados en silicio, que forman parte de los minerales aluminosilicatos, con estructuras tetraédricas conectadas basadas en tetraedros de aluminato y silicato, que comparten esquinas (Valtchev, Mintova, y Tsapatsis, 2009). Las zeolitas se forman en ambientes hidrotermales y pueden

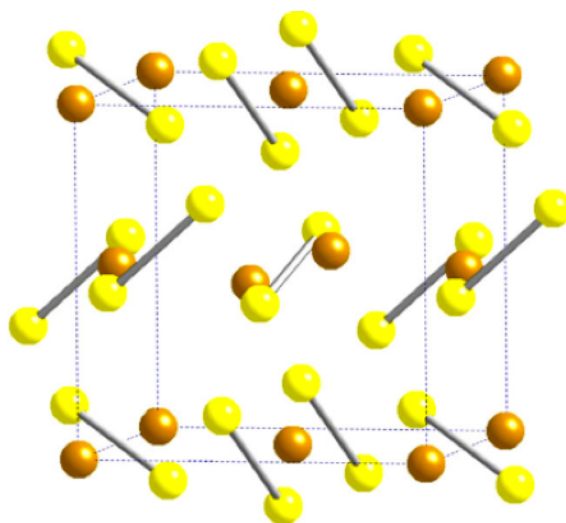
representar uno de los minerales más antiguos de la Tierra (Hazen et al., 2008). Una de las zeolitas más ampliamente distribuidas de manera natural, son el grupo de la heulandita (antes denominada estilbita), y se encuentran con radios Si/Al entre 3 y 5. La clinoptilolita es el miembro de las heulanditas que posee mayor contenido de silicio, con radios Si/Al mayores a 4. La diferencia entre estos dos minerales recae en su estabilidad térmica, siendo la clinoptilolita estable a temperaturas de hasta 500°C y la heulandita hasta 350°C (Bish y Boak, 2001; Gottardi y Galli, 1985). El radio Si/Al en estos minerales es una propiedad que determina sus propiedades de catálisis, adsorción e intercambio iónico. Las relaciones Si/Al bajas pueden indicar una tendencia a convertirse en materiales organofílicos, luego de experimentar la pérdida de aluminio, por ejemplo, por lixiviación natural (Baú et al., 2012). Una de las características notables de las zeolitas son los grandes canales que se forman dentro de las estructuras, los cuales están llenos de agua y cationes intercambiables para equilibrar las cargas negativas en el marco estructural de la zeolita. Gracias a esta estructura porosa y la sustitución de  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$  en la estructura tetraédrica, la clinoptilolita (Figura 3) y otras zeolitas tienen capacidad de intercambio catiónico. La selectividad de intercambio está restringida por el tamaño del canal (Barak y Nater, 2019).



**Figura 3.** Estructura de la clinoptilolita. Tomada de Barak y Nater, 2019.

La pirita es un mineral conformado por azufre y hierro, el cual cristaliza en una estructura cúbica parecida al del cloruro de sodio, con los átomos de azufre en las

esquinas y las posiciones de las caras centrales de la celda unidad, mientras que los de azufre se colocan en los puntos intermedios (Figura 3), dando como resultado la celda unidad conformada por 4 unidades fórmula  $\text{FeS}_2$ . Es el sulfuro metálico más abundante asociado con la región superficial de la Tierra y es ubicuo en ambientes sedimentarios terrestres y marinos, incluyendo los asociados a los manantiales hidrotermales (Murphy y Strongin, 2009). Basándose en estos últimos, Wächtershäuser (1988b) presentó una hipótesis donde menciona que los sulfuros de hierro en condiciones hidrotermales pudieron tener un rol crucial en la evolución química, donde proponía que a partir de estos compuestos podían surgir las condiciones para la reducción de  $\text{CO}_2$  a moléculas orgánicas.



**Figura 4.** Representación de la celda unidad de la pirita. Tomado de Murphy y Strongin, 2009.

### 1.5. Ambientes geológicos terrestres estudiados en química prebiótica

Además del estudio en el laboratorio de la síntesis o estabilidad de compuestos metabólicos simples, deben tomarse en cuenta los sitios y condiciones probables donde pudieron haber tenido lugar. En general, se puede decir que para que la evolución química sucediera, se requirió una fuente de energía, una fuente de orgánicos, y medios catalizadores y concentradores (como los minerales). Las fuentes de energía disponibles en la Tierra primitiva pudieron ser principalmente:



*Radiación UV solar:* pudo haber sido la contribución energética más abundante. Si se considera la ausencia de ozono en la atmósfera primitiva, la radiación UV de onda corta pudo penetrar con facilidad hasta la superficie terrestre (Rauchfuss, 2008).

*Radiación ionizante:* además de los rayos cósmicos, la radiación proveniente de radionúclidos como el  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  en la corteza terrestre. Minerales como la monacita y la uraninita detrítica se han propuesto como fuente de energía y catalizadora de reacciones orgánicas a través de la formación de radicales. La irradiación de estos minerales pudo haber sido una fuente importante de energía dentro de sistemas de fracturas en la corteza (Parnell, 2004; Stüeken *et al.*, 2013). Además, los minerales portadores de potasio también pudieron tener una fracción de  $^{40}\text{K}$ . Éste radioisótopo del potasio también se encuentra presente disuelto en agua de mar, por lo que pudo haber contribuido al desarrollo de la evolución química (Draganić, 2005). Se encuentra también en arcillas.

*Calor proveniente de la actividad volcánica:* el volcanismo en la Tierra primitiva fue más intenso que en la actualidad. El calor proveniente de la lava pudo ser una fuente de energía disponible, además, las exhalaciones producen compuestos importantes para la síntesis de compuestos orgánicos (Basiuk y Navarro-González, 1996).

*Descargas eléctricas:* se piensa que en el periodo de evolución química pudieron suceder gran cantidad de tormentas eléctricas, contribuyentes a este tipo de energía, además del mismo vulcanismo, que también causa generación de rayos. El trabajo de Stanley Miller utilizó este tipo de energía para obtener productos relevantes (Bada, 2013; Basiuk y Navarro-González, 1996; Miller y Urey, 1959).

*Ondas de choque:* la síntesis orgánica por choque producidas por la interacción de objetos cósmicos con la atmósfera terrestre pudo haber sido una de las fuentes

de compuestos orgánicos en los primeros millones de años del sistema solar. Los impactos en el océano pudieron generar ondas que tuvieran el potencial de generar reacciones químicas y pudieron jugar un rol en la formación de compuestos relevantes en evolución química (Martins *et al.*, 2013; Suzuki *et al.*, 2015). Se ha propuesto que este tipo de energía fue más eficiente en la síntesis de compuestos orgánicos básicos para la vida que la radiación UV o las descargas eléctricas (Rauchfuss, 2008).

También se ha propuesto una amplia variedad de ambientes, como océanos, lagos, lagunas, zonas intermareales, sistemas hidrotermales, balsas de pumita, charcas en volcanes, sedimentos marinos, la atmósfera terrestre, las interfaces (Cleaves, 2013; Stüeken *et al.*, 2013; Westall *et al.*, 2018), todos presentan ventajas interesantes para la química prebiótica, aunque también desventajas en ciertos aspectos.

#### **1.6. Ambientes extraterrestres y evolución química**

El interés por el estudio del origen y desarrollo de la vida en otros planetas o cuerpos del sistema solar ha ido en aumento. La astrobiología es un campo multidisciplinario que estudia el origen, evolución y distribución de la vida en el universo (Gargaud y Irvine, 2015). Incluso si sólo contamos con el ejemplo de vida en la Tierra, la evolución química no es un suceso exclusivo de este planeta, pues es bien sabido que a lo largo de la historia y evolución del universo se han dado diversas reacciones químicas que han producido compuestos inorgánicos y orgánicos prebióticos que son importantes para el desarrollo de la vida. Actualmente se conocen poco más de 200 moléculas diferentes, que han sido detectadas en el medio interestelar (McGuire, 2018).

Las condritas carbonosas pertenecen a un grupo primitivo de meteoritas, que se caracterizan por contener material orgánico, por lo que brindan un registro único natural de la evolución química. Los elementos fundamentales para la vida (C, H, O, N, S, P) poseen una larga historia cósmica y se han transformado en moléculas orgánicas complejas en distintos ambientes como las nubes interestelares y en pequeños cuerpos del sistema solar. Si bien, las evidencias orgánicas de la Tierra primitiva se han perdido

a través del tiempo debido a la actividad geológica del planeta, éstas se pueden encontrar en las condritas carbonosas (Pizzarello, 2006). Es por ello que el análisis de este tipo de muestras extraterrestres brinda la ventaja de conocer la química del sistema solar que precedió la vida, y ya que han llegado a la Tierra sin grandes variaciones desde su formación, se han propuesto como fuentes exógenas de compuestos orgánicos necesarios para el surgimiento de la vida (Pizzarello *et al.*, 2011). El análisis de meteoritas ha revelado la presencia de distintas especies químicas, como ácidos carboxílicos, amidas, aminas, hidroxiacidos, aminoácidos, heterociclos de N y S e hidrocarburos aromáticos, entre otras (Sephton, 2004).

Otro ejemplo son los cometas. Estos cuerpos se forman a partir de la aglomeración de partículas de polvo provenientes de la nebulosa solar. Los núcleos cometarios se componen de polvo, rocas, hielo y otros gases congelados como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub>. Otras moléculas orgánicas que también pueden encontrarse en estos cuerpos son metanol, formaldehído, etanol, cianuro de hidrógeno, e incluso hidrocarburos de cadena larga y aminoácidos (Colin-Garcia, *et al.*, 2008). Se ha considerado a las meteoritas (de naturaleza asteroidal o cometaria) como proveedoras de compuestos orgánicos abióticos en la Tierra primitiva, por lo que pudieron contribuir al desarrollo de la vida en la Tierra (Oró, Mills, y Lazcano, 1995).

Satélites como Europa<sup>8</sup> y Titán<sup>9</sup> presentan características interesantes para estudios astrobiológicos. Europa presenta una superficie congelada, sin embargo, en su interior existe un océano de agua líquida en contacto con un piso oceánico rocoso (Trumbo *et al.*, 2019). Se sugiere que existe una fuente de calor que induce el mantenimiento de esta agua líquida y algún tipo de sistema de transferencia de calor similar a los manantiales hidrotermales terrestres (Goodman, *et al.*, 2004).

El rover Curiosity ha analizado rocas sedimentarias depositadas hace alrededor de 3.6 Ga, lo que indica que, en la historia temprana de Marte pudieron existir grandes cuerpos de agua, como ambientes fluviales, deltáicos y lacustres (Grotzinger *et al.*, 2015). Este planeta es objetivo de estudios astrobiológicos, debido a algunas similitudes con la Tierra primitiva y por la cercanía con nuestro planeta. Se han publicado análisis de

---

<sup>8</sup> Europa es un satélite de Júpiter.

<sup>9</sup> Titán es un satélite de Saturno.

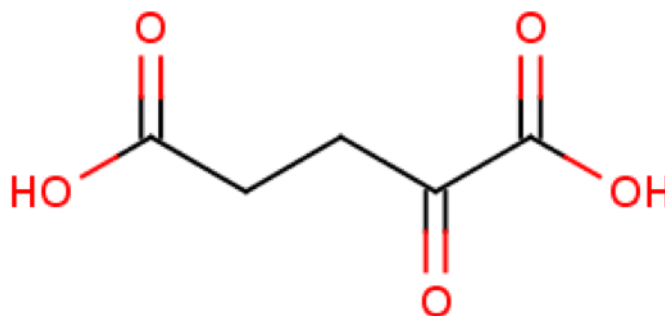
meteoritas marcianas donde se ha observado la presencia de materia orgánica, sin embargo, el origen de la misma sigue en debate (Callahan *et al.*, 2013; Sephton *et al.*, 2002).

La búsqueda y el descubrimiento de exoplanetas hace posible ampliar las percepciones en la diversidad de los sistemas planetarios y solares (Mayor y Queloz, 2012). La búsqueda de vida o de bioseñales en estos cuerpos es complicada, sin embargo, se espera que en un futuro próximo se apliquen métodos de análisis de sustancias de origen biológico, como por ejemplo la posible presencia de gases en la atmósfera de estos planetas (Cottin *et al.*, 2017).

### **1.7. Alfa-cetoácidos: ácido $\alpha$ -cetoglutárico**

Los  $\alpha$ -cetoácidos, en especial aquellos que son análogos de los aminoácidos naturales, son de gran importancia en el metabolismo intermediario. El ácido pirúvico, por ejemplo, es resultado de la glicólisis y precursor de la gluconeogénesis. Esta molécula puede reducirse a lactato por la vía de fermentación del ácido láctico, donde se produce una regeneración de  $\text{NAD}^+$  que es necesaria para la glicólisis. Además, provee el esqueleto de carbono para la síntesis del aminoácido alanina o para la síntesis de ácidos grasos. Otro proceso metabólico donde intervienen los  $\alpha$ -cetoácidos es el ciclo del ácido cítrico (o ciclo de Krebs) el cual es la vía catabólica en la que los compuestos derivados de la ruptura de carbohidratos, grasas y proteínas se oxidan a  $\text{CO}_2$ . La acetil coenzima A, al ser el precursor del ciclo del ácido cítrico, es sometida a transformaciones químicas donde se involucran otros alfa cetoácidos, como el  $\alpha$ -cetoglutárico y el ácido oxaloacético (Nelson y Cox, 2012). Los análogos de los  $\alpha$ -cetoácidos de los aminoácidos frecuentemente son los penúltimos productos formados en la biosíntesis de aminoácidos y los primeros en el metabolismo de degradación de los mismos. Algunos  $\alpha$ -cetoácidos pueden acumularse en tejido y sangre lo que conlleva a condiciones patológicas (Cooper *et al.*, 1983), es por ello que es necesario su análisis mediante técnicas adecuadas. Se han desarrollado numerosas metodologías (Abbasi *et al.*, 2013; Montenegro *et al.*, 2011; Nakahara y Ishida, 1990; Navarro-González *et al.*, 1991) para cumplir con dicha tarea.

El ácido  $\alpha$ -cetoglutarico (AKG) es un ácido dicarboxílico que como su nombre lo indica, posee un grupo cetona en el carbono a adyacente a uno de los grupos carboxilo (Figura 5) El ácido  $\alpha$ -cetoglutarico se produce por la desaminación del glutarato, es decir, por una reacción donde se elimina el grupo amino de un aminoácido, produciendo amoniaco y un ácido carboxílico. Su nombre IUPAC es ácido 2-oxopentandioico y su fórmula molecular es  $C_5H_6O_5$ . Su masa molecular es de 146.1 g/mol. Su punto de fusión es 115 °C, su punto de ebullición reportado es 346 °C.



**Figura 5.** Estructura química del ácido  $\alpha$ -cetoglutarico (AKG).

## 1.8. HIPÓTESIS

Las superficies de los minerales que han sido identificados en sistemas hidrotermales generados por impacto, pudieron tener un efecto concentrador, catalizador y protector de agentes externos en moléculas relevantes en evolución química, como lo son los  $\alpha$ -cetoácidos, y si las condiciones de este tipo de sistema permiten la existencia de dichas moléculas, entonces contribuyen a su estabilidad, por lo que los sistemas hidrotermales generados por impacto, ya sea en superficie terrestre o en una superficie extraterrestre, como la marciana, fueron ambientes probables para el desarrollo de la evolución química.

## 1.9. OBJETIVOS

### **Objetivo general**

Estudiar la estabilidad del ácido  $\alpha$ -cetoglutárico al ser sometido a condiciones simuladas de ambientes primigenios terrestres y extraterrestres y evaluar su posible importancia en química prebiótica.

### **Objetivos particulares**

- Simular ambientes primigenios probables terrestres y extraterrestres, como los sistemas hidrotermales generados por impacto, para determinar la relevancia de estos sistemas geológicos en estudios de la química prebiótica, asociadas a moléculas como el AKG.
- Estudiar el posible papel de las superficies minerales existentes en este tipo de sistemas, en procesos de evolución química asociados al AKG.

## 1.10. JUSTIFICACIÓN

Para los estudios de química prebiótica es necesario tomar en cuenta diversos factores, tales como las condiciones fisicoquímicas probables en la Tierra primitiva, así como posibles ambientes geológicos, que pudieran haber servido como nichos de reacciones químicas. Se ha propuesto que los sistemas hidrotermales serían un sitio donde la evolución química ocurriera, sin embargo, muchos de los estudios publicados se centran en sistemas hidrotermales submarinos, por lo que este trabajo propone un sistema hidrotermal subaéreo, como los sistemas hidrotermales generados por impacto, los cuales no han sido estudiados a detalle para este fin, y que, dada la información con la que se cuenta hasta ahora, la tasa de impactos en los primeros miles de años de la Tierra, indican que estos eventos fueron comunes. El estudio de la estabilidad del ácido  $\alpha$ -cetoglutárico cobra importancia debido a que, en investigaciones anteriores, esta molécula se ha propuesto como producto de reacciones prebióticas que involucran radiación ionizante a través de deducciones de mecanismos de reacción, sin embargo, su detección no ha sido confirmada. Así, este trabajo propone la iniciativa del estudio de la simulación de un sistema geológico importante que es necesario tomar en cuenta,

además de evaluar el comportamiento del ácido a-cetoglutarico bajo condiciones de radiación y calor, para con ello dar respuesta sobre su estabilidad y posible presencia en el periodo de evolución química.

## **CAPÍTULO II.**

---

### **CONSIDERACIÓN DE UN SISTEMA PRIMIGENIO TERRESTRE: ESTABILIDAD DEL ÁCIDO $\alpha$ - CETOGLUTÁRICO EN UN AMBIENTE HIDROTHERMAL SIMULADO, GENERADO POR IMPACTO**

#### **2.1. INTRODUCCIÓN**

##### **2.1.1. Sistemas hidrotermales en química prebiótica**

Debido a sus características fisicoquímicas y a la presencia de minerales característicos, las fuentes hidrotermales han sido reconocidas como sitios posibles para el desarrollo de la evolución química. Existen diversos ambientes hidrotermales, como los ambientes submarinos, subaéreos y de impacto (Colín-García *et al.*, 2016).

Un sistema hidrotermal se define como la distribución de fluidos calientes circulando lateral y verticalmente a varias temperaturas y presiones, por debajo de la superficie terrestre. La presencia y movimiento de estos fluidos constituye una actividad hidrotermal. Una definición más estricta, involucra la situación geológica dentro de la cual la circulación de fluidos se mantiene por un periodo suficientemente largo para formar concentraciones anómalas de minerales metálicos (Pirajno, 2009). Además, estos sistemas son capaces de preservar biofirmas que indican vida microbiana (Hode *et al.*, 2009). Los manantiales hidrotermales son ambientes que poseen características físicas, químicas y geológicas que son importantes en el campo de la química prebiótica, ya que son sitios posibles para que ocurran reacciones químicas (Colín-García *et al.*, 2016).

Por otra parte, el estudio de eventos de impacto es un poco reciente, ya que a partir de la década de los sesentas hubo comprensión sobre su existencia en la Tierra, por lo que, la comunidad geológica se dio cuenta de su importancia. En la mayoría de los cuerpos del sistema solar que cuentan con una superficie sólida, el craterismo de impacto es el proceso más importante de modificación de la superficie (Koeberl, 2013).



### 2.1.2. Cráteres de impacto: formación, tipos y sistemas hidrotermales post impacto

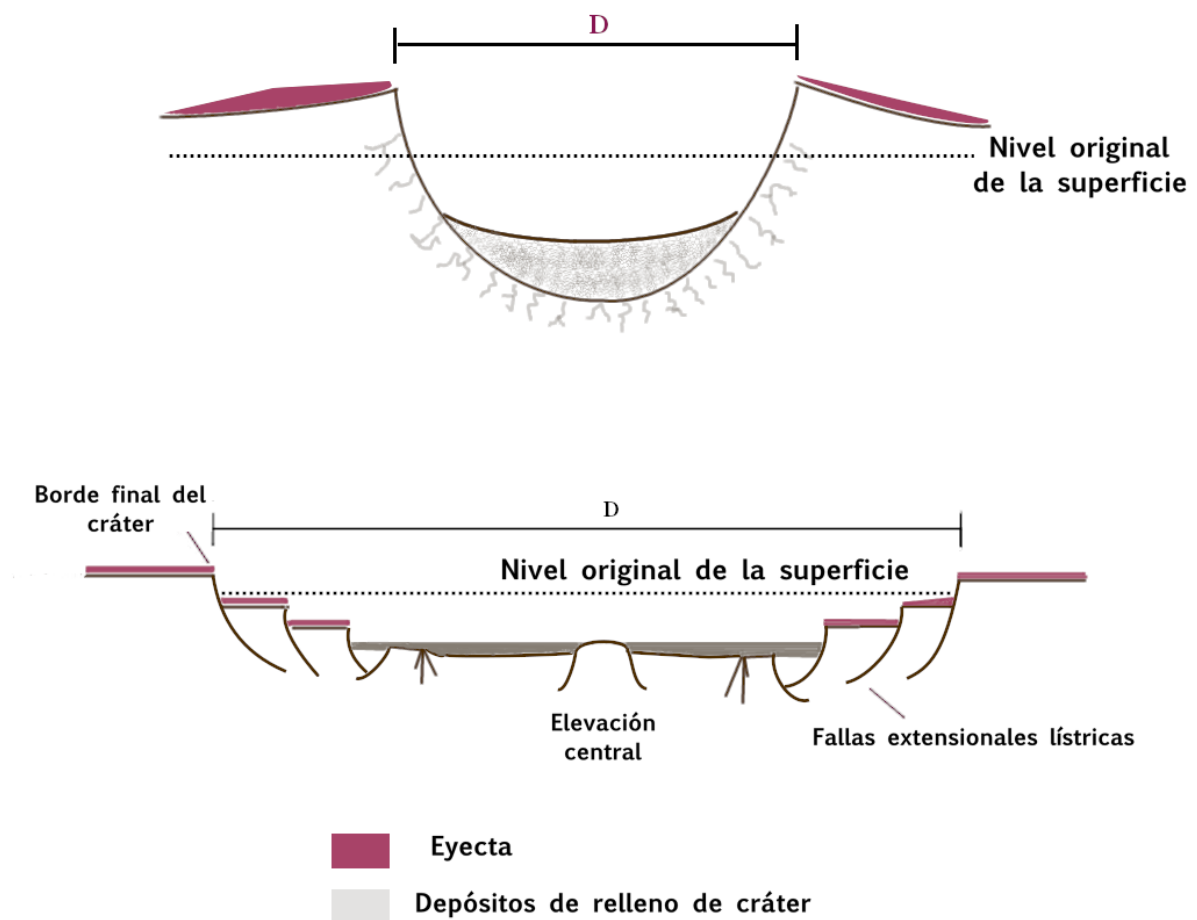
Debido a los registros de cráteres en la superficie lunar, y a las muestras lunares colectadas y analizadas, se ha llegado a la conclusión que de que en el intervalo de tiempo comprendido entre 4.2 y 3.4 Ga se dio una elevada tasa de impactos con asteroides y cometas, lo que hace inferir que también sucedió en la superficie terrestre. Existen varios modelos para explicar este suceso, desde el bombardeo intenso temprano, el cataclismo lunar (o bombardeo intenso tardío), o la disminución suave (Kring y Cohen, 2002; Nisbet y Sleep, 2001; Zellner, 2017), sin embargo, este tema aún es debatido. El registro de cráteres lunares muestra también que tanto el flujo como el tamaño de los impactores disminuyeron drásticamente después de este periodo, cuyo final parece coincidir con el origen de la vida (Farmer, 2000; Hartman *et al.*, 2000).

La formación de un cráter de impacto a hipervelocidad<sup>10</sup> consta de tres etapas diferentes: la *etapa de contacto y compresión*, la *de excavación* y la *de modificación*. La etapa de contacto y compresión comienza con el contacto entre la superficie blanco y el proyectil. En ese momento se alcanzan presiones >100 GPa y la energía cinética del proyectil se convierte en energía interna y mecánica (ondas de choque) en el proyectil y el blanco. Se presenta metamorfismo de impacto y/o evaporización de material adyacente al sitio de impacto. En la *etapa de excavación*, se crea la cavidad mediante la movilización del material; finalmente en la *etapa de modificación* la cavidad transitoria cambia debido a un “juego” entre la fuerza gravitacional y a la resistencia del material blanco. Por lo regular, para cráteres con diámetro menor a 2-4 km, las modificaciones son mínimas. Para los cráteres con diámetro mayor, ocurre una serie de modificaciones a causa del movimiento de material, por ejemplo, se crea una elevación central (Osinski y Pierazzo, 2013).

---

<sup>10</sup> Ocurre cuando un proyectil cósmico es suficientemente grande (>50 m cuerpo rocoso o >20 m cuerpo metálico) atraviesa la atmósfera con poca o nula desaceleración e impacta a su velocidad original (> 11km/s) Los proyectiles más pequeños pierden la mayor parte de su energía cinética en la atmósfera y generan cráteres pequeños de algunos metros (“cráteres de penetración”) sin la producción de ondas de choque.

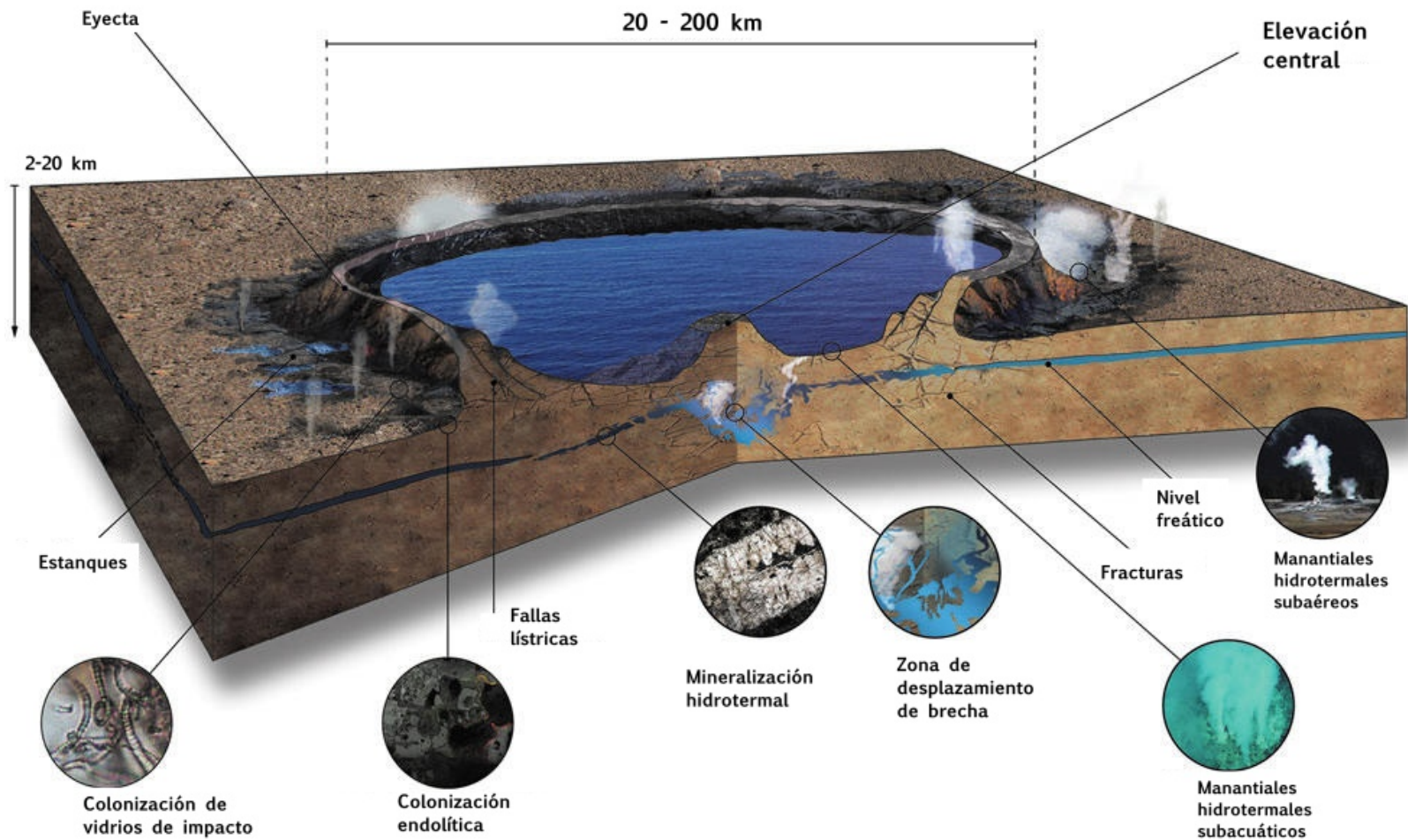
Los cráteres de impacto pueden presentarse en dos distintas morfologías: los *cráteres simples* con diámetros menores a 2 - 4 km (específicamente en la Tierra, ya que en otros cuerpos planetarios este diámetro umbral es distinto), y los *cráteres complejos* que tienen diámetros mayores. Los cráteres complejos se caracterizan por tener una elevación central, en forma de un pico central (o un anillo central) de colinas. El borde de ambos tipos de cráteres está formado por material deformado de la superficie original y por el eyecta arrojado durante la fase de excavación. En la Figura 6 se ilustra la morfología y algunas características de ambos tipos de cráteres.



**Figura 6.** Esquema de la sección transversal de dos tipos de cráteres de impacto: de impacto simple (arriba) y complejo (abajo). D es el diámetro borde a borde del cráter final. Adaptado de (Melosh, 2012).

Existe evidencia de actividad hidrotermal generada por fundidos en alrededor de 70 de los ~180 cráteres de impacto identificados en la Tierra, en estructuras relativamente pequeñas como Lonar Lake, en India (~1.8 km de diámetro), hasta grandes estructuras como la de Sudbury, en Canadá (~250 km de diámetro) (Osinski *et al.*, 2013).

Para que se forme un sistema hidrotermal, es necesaria la existencia de agua, las fracturas y porosidades en rocas y una fuente de calor. En el caso de los sistemas hidrotermales formados a raíz de un impacto, su fuente de calor son los fundidos de impacto y el gradiente de temperatura en las rocas del blanco, en particular en las rocas de la elevación central de los cráteres complejos. Si existe agua en el sitio del cráter, la energía térmica de las rocas inicia la transferencia convectiva del calor mediante la circulación del agua y la emisión de vapor, formando un sistema hidrotermal. El desarrollo de un sistema hidrotermal es diferente en los cráteres de tamaño pequeño-mediano a las estructuras más grandes con anillo(s) de pico. Por ejemplo, para los cráteres mayores, la actividad hidrotermal comienza en la depresión anular entre la elevación central y el borde final del cráter, con los fluidos ventilando a través de las fallas en las zonas de modificación del cráter. El enfriamiento está controlado por la baja permeabilidad de las rocas calientes/fundidas, y se da por conducción, que es el mecanismo de remoción de calor menos efectivo. Los estudios de inclusiones fluidas en la mineralización generada por hidrotermalismo producido por impacto, sugiere que las temperaturas máximas de fluidos tienen un intervalo de 100-350/400 °C (Kirsimäe y Osinski, 2012). La Figura 7 muestra el esquema de un cráter de impacto con un sistema hidrotermal asociado.



**Figura 7.** Esquema de un sistema hidrotermal generado por impacto. Las condiciones pueden permitir el desarrollo de hábitats. Adaptado de (Osinski *et al.*, 2020).

Aunque los eventos de impacto ocasionen perturbaciones ambientales, los cráteres asociados pueden tener características que los hagan ambientes geoquímicos adecuados para la evolución química, particularmente los que desarrollan actividad hidrotermal. El papel de los impactos en el origen de la vida no ha sido estudiado con detalle (Cockell, 2006). Como ya se dijo anteriormente, los requerimientos comunes para las vías de evolución prebiótica y la formación de macromoléculas auto replicadoras incluyen: a) una fuente de energía que pueda conducir síntesis molecular y macromolecular b) un mecanismo de concentración localizada de los reactivos para favorecer reacciones químicas, c) catálisis adecuada y d) ambientes geoquímicos viables para que estas reacciones y sus productos puedan subsistir por largos periodos y así conducir al origen de la vida (Cockell, 2006). En los ambientes oceánicos surge el problema sobre la concentración de los reactivos, ya que el volumen de agua presente es mayor, por lo que una alternativa atractiva pueden ser los sistemas hidrotermales producidos por impacto (Chatterjee, 2016).

### *Energía*

Los eventos de impacto generan altas presiones y temperaturas que pueden calentar o fundir materiales. Si éstos interactúan con agua cerca de la superficie de un planeta, se puede generar y sostener un sistema hidrotermal. Las principales fuentes de calor de estos sistemas son las rocas fundidas por impacto y los gradientes geotérmicos elevados en las elevaciones centrales. En la Tabla 2 se resumen las fuentes de calor para estos sistemas. El tamaño del cráter afecta en gran parte la longevidad de las fuentes de calor y por lo tanto la alteración hidrotermal de minerales (Kirsimäe y Osinski, 2012).

### *Compuestos necesarios*

Los precursores orgánicos pueden generarse por el choque con la atmósfera o durante el impacto, además de que pueden ser liberados por el asteroide o cometa que impacta. Incluso en los sistemas hidrotermales generados por impacto

existen las condiciones para la síntesis de compuestos orgánicos (Chyba y Sagan, 1992; Cockell, 2006).

**Tabla 2.** Fuentes de calor en los sistemas hidrotermales generados por impacto (Kirsimäe y Osinski, 2012).

Tipo de fuente	Sitios asociados	Comentario
<i>Aumento de temperatura en rocas y brechas fundidas por impacto</i>	Cráteres simples Cráteres complejos hasta 30 km de diámetro	Incrementos de temperatura en rocas del blanco a 100-120 °C
	Cráteres complejos (100 km diámetro)	Incrementos de temperatura en rocas del blanco > 1000 °C
<i>Gradientes geotérmicos elevados</i>	Elevación central	--

#### *Minerales que favorecen reacciones prebióticas*

Algunos de los minerales secundarios que se forman en los cráteres de impacto son arcillas y zeolitas, además de calcita y pirita (Naumov, 2002; Osinski, 2005; Osinski *et al.*, 2013) minerales que poseen propiedades favorables tales como su gran superficie de sorción, su capacidad de intercambio iónico y su función como catalizadores en algunas reacciones (Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2004).

#### *Condiciones fisicoquímicas*

Existen gradientes de temperatura dentro de los cráteres que producen una zonificación de minerales secundarios, lo que conlleva a diversas condiciones fisicoquímicas en el sistema hidrotermal activo, por lo que se puede considerar al ambiente perturbado post-impacto como un reactor para las superficies minerales prebióticas (Cockell, 2006). Los sistemas hidrotermales generados por impacto tienen un pH levemente alcalino o alrededor de la neutralidad (6-8) y están sobresaturados de sílice. Sin embargo, pueden presentarse sitios en condiciones ácidas en estos sistemas, ya que existen depósitos de minerales que implican reducciones de pH menores a 5 (Naumov, 2005), es decir, existen gradientes de pH de ácidos a levemente alcalinos. Como ejemplo Osinski *et al.* (2001) sugieren que en el cráter Haughton (Canadá) los pH fueron neutrales o alcalinos debido a

la presencia de carbonatos en la sucesión sedimentaria, mientras que la evolución de los fluidos a aguas ricas en sulfato ácido con el paso del tiempo requirió  $\text{pH} < 5$  para la precipitación de marcasita. En la Tabla 3, se indican algunas de las principales características de algunos sistemas hidrotermales producidos por impacto.

#### *Duración o longevidad de los sistemas hidrotermales generados por impacto*

La vida de un sistema hidrotermal generado por impacto es variable. Se puede decir que aumenta con relación al tamaño de cráter, aunque esta tendencia no suele ser lineal. Se estima que las edades de los sistemas hidrotermales van desde miles de años hasta un poco más de 2 millones (Kirsimäe y Osinski, 2012). Comparados con los sistemas hidrotermales submarinos, los sistemas hidrotermales producidos por impacto tienen una vida corta, lo que puede parecer una limitante para la oportunidad del origen de la vida, no obstante, éstos últimos al enfriarse, pueden contribuir a la formación de moléculas más complejas, ya que muchas de ellas son estables a temperaturas más bajas (Cockell, 2006).

Debido a todas estas características, este tipo de ambiente puede ser idóneo para realizar estudios de química prebiótica, donde se tienen que tomar en cuenta diversos factores fisicoquímicos viables y entornos geológicos reales que pudieron estar presentes en la Tierra primitiva.

En este capítulo se propone realizar una simulación de un sistema hidrotermal generado por impacto para evaluar la estabilidad del ácido  $\alpha$ -cetoglutarico en estas condiciones. Se eligieron tres minerales representativos en distintos cráteres de impacto, como la pirita, la zeolita y la montmorillonita, los cuales tienen distintas características químicas y son de interés para los estudios de química prebiótica. Estos minerales fueron mezclados con disoluciones acuosas de AKG con el fin de que las moléculas de AKG pudieran sorberse sobre las superficies minerales. Las mezclas heterogéneas se sometieron a campos de radiación ionizante y a diferentes temperaturas en el intervalo

de 50 a 250 °C, para observar los efectos que representa la conjunción de estas fuentes de energía y la presencia de superficies minerales en estas reacciones de simulación. En la siguiente sección (2.1.3.) se detalla la metodología experimental que se llevó a cabo.



**Tabla 3.** Ejemplos de cráteres con sistemas hidrotermales asociados y sus características.

Cráter	Ubicación	Diámetro	Minerales	Edad de Formación	Características fisicoquímicas	Referencia
Haughton	Devon Island, Canadá	23 km	Calcita, marcasita, selenita, cuarzo, fluorita, pirita, goethita	39 Ma	T etapa principal 200-100 °C pH variable, débilmente alcalino a neutro. Ácido en etapa intermedia (sugerido por el depósito de marcasita) Vida estimada 10000 años	(Osinski et al., 2005)
Ries	Bavaria, Alemania	~ 24 km	Montmorillonita, illita, saponita, zeolitas, calcita, albita, clorita, feldespato-K, hematita, goethita	14.3 – 14.5 Ma	T etapa principal 200 – 100 °C pH débilmente alcalino	(Osinski, 2005)
Popigai	Siberia, Rusia	100 km	Calcita, zeolitas, pirita, cuarzo, cristobalita, esmectitas, cloritas, saponita	36 Ma	Zeolitas-calcita-pirita indican alteración hidrotermal a bajas temperaturas pH neutral a débilmente alcalino con zonas variables (pH menor)	(Naumov, 2002)
Sudbury	Ontario, Canadá	~ 200 km	Clorita, pirita, actinolita, sulfuros, sulfatos, esmectitas, carbonatos de Ca, Fe, Mg, Mn. Depósitos de Zn, Pb, Cu	1.85 Ga	Sistema hidrotermal con temperaturas < 260 °C, gradientes de T 100 °C/km	(Ames et al., 2006)

### 2.1.3. Radiación ionizante en la Tierra primitiva

Los radionúclidos se encuentran en casi todos los materiales naturales en la Tierra (aunque sea en muy bajas concentraciones) como el agua, rocas y suelos. Las fuentes de estos elementos radiactivos pueden ser cosmogénicas, primordiales o antropogénicas. Existen especies radiactivas de vida media larga ( $> 10^9$  años) además de aquellas que pertenecen a las series de decaimiento del uranio y torio ( $Z < 82$ ) que pudieron formarse antes o al mismo tiempo que el sistema solar. Estos radionúclidos se acumularon en las rocas al momento de la solidificación de la corteza terrestre. Algunos ejemplos de estos isótopos de elementos radiactivos primordiales son el  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{123}\text{Te}$ ,  $^{138}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Nd}$ ,  $^{187}\text{Re}$ , entre otros. En cuanto a las series de decaimiento radiactivo natural, se encuentran los radioisótopos del uranio ( $^{238}\text{U}$  y  $^{235}\text{U}$ ) y el  $^{232}\text{Th}$ . El torio es más abundante en la corteza que el uranio, pero no así en el océano. Se puede encontrar en forma de óxidos en minerales, como la monacita, que puede contener hasta un 15% de torio. Por su parte, el uranio se puede encontrar en diversidad de minerales y la corteza lo contiene en un promedio de 3 a 4 ppm. Existe en cuerpos graníticos producidos por lento enfriamiento de magma (Choppin *et al.*, 2002).

En el caso de la Tierra primitiva, la fuente de radionúclidos primordiales cobra importancia, pues el nivel de radiación ambiental debido al decaimiento fue unas 5 veces mayor que hoy en día (Valley *et al.*, 2002). Se ha considerado la producción radiolítica de moléculas importantes para la vida en los océanos primitivos por el decaimiento del  $^{40}\text{K}$ . Mientras que la energía anual disponible a partir del  $^{40}\text{K}$  disuelto fue mucho menor que otras fuentes, pudo ser significativa por el hecho de estar distribuida en el océano, incluso en las profundidades (Draganić, 2005).

Los minerales prístinos de carbonatos co-depositados con cationes radionúclidos como el  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  y sus radionúclidos hijos, pudieron generar especies orgánicas precursoras al ser auto irradiadas (Dartnell, 2011). En la Tabla 4 se muestran diferentes fuentes de radiación ionizante, tomando en consideración que la composición elemental de la Tierra no ha cambiado desde hace 3.8 Ga (Delano, 2001). Es por estas razones que la radiación ionizante también se toma como fuente de energía para la simulación del ambiente terrestre de este trabajo.

**Tabla 4.** Dosis anuales estimadas (Gy/año) hace 3.8 Ga en la corteza terrestre modificado de Mosqueira *et al.*, 1996.

Material	$^{40}\text{K}$	$^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}$
<b>Rocas ígneas</b>			
Ultrabásicas	$2.7 \times 10^{-5}$	$4.73 \times 10^{-7}$	$3.95 \times 10^{-7}$
Basálticas	$5.7 \times 10^{-3}$	$4.73 \times 10^{-4}$	$3.95 \times 10^{-4}$
Granito alto en Ca	$1.73 \times 10^{-2}$	$1.42 \times 10^{-3}$	$8.4 \times 10^{-4}$
Granito bajo en Ca	$2.89 \times 10^{-2}$	$1.42 \times 10^{-3}$	$1.68 \times 10^{-3}$
<b>Rocas sedimentarias</b>			
Lutitas	$1.83 \times 10^{-2}$	$1.75 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^{-3}$
Arenisca	$7.3 \times 10^{-3}$	$2.13 \times 10^{-4}$	$1.68 \times 10^{-4}$
Carbonatos	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$	$1.68 \times 10^{-4}$
<b>Sedimentos marinos</b>			
Carbonatos	$2.0 \times 10^{-3}$		
Arcillas	$1.75 \times 10^{-2}$	$6.1 \times 10^{-4}$	$6.9 \times 10^{-4}$
Agua de mar	$2.5 \times 10^{-4}$	$1.42 \times 10^{-6}$	$1.98 \times 10^{-9}$

## **2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Los reactivos empleados en la parte experimental del presente trabajo fueron reactivos comerciales de alta pureza. El metanol usado en la técnica cromatográfica fue grado HPLC. Para los experimentos de irradiaciones se utilizó agua tridestilada al realizar las disoluciones. El procedimiento a detalle se encuentra en el Apéndice. Para los demás experimentos se usó agua desionizada (sistema UltrapuraMili-Q Plus Milipore®).

Los minerales fueron: i) Na-montmorillonita, de Clay Minerals Repository of the Clay Minerals Society, ii) Pirita, proveniente de España, donada por la Dra. Karina E. Cervantes de la Cruz, iii) Zeolita, proveniente de Pune, India, donada por el Dr. Antoni Camprubí Cano. En la Figura 9 se resume el diagrama de flujo del procedimiento experimental general de este capítulo.

### **2.2.1. Estabilidad del AKG frente a cambios de pH**

Una de las variables a considerar en este proyecto es el pH del ambiente que se propone simular. Ya que en la literatura se han propuesto valores de pH variables; desde ácidos a débilmente alcalinos, primeramente, se verificó la estabilidad de la molécula en análisis (ácido  $\alpha$ -cetoglutárico) a diferentes valores de pH.

Se prepararon dos disoluciones de ácido  $\alpha$ -cetoglutárico  $1 \times 10^{-3}$  M realizando la medida del pH y tomando este dato como pH natural de la disolución (3), posteriormente se realizaron ajustes de para llevar la disolución a pH 6.5 y 8. Para ello se utilizó NaOH 0.01 M. Se hicieron análisis inmediatos al ajuste del pH, así como también 1, 2 y 3 semanas después del mismo.

### **2.2.2. Sorciones**

Los minerales utilizados fueron previamente lavados por separado utilizando primeramente una disolución KOH al 3% (10 mL/g de mineral), manteniendo agitación por 30 minutos, seguido de enjuague y agitación con agua destilada, para luego lavar con HNO<sub>3</sub> al 3% (10 mL/g mineral) por 30 minutos, finalmente se enjuaga y agita nuevamente con agua destilada solamente, se deja secar y se almacena en recipientes

adecuados. Los minerales fueron molturados en mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula de ~ 0.125 mm.

Se realizó una cinética de sorción para los minerales montmorillonita, piritita y zeolita, utilizando 2.5 mL de disolución acuosa  $1 \times 10^{-3}$  M de ácido  $\alpha$ -cetoglutárico y 50 mg del mineral. Se utilizaron tubos de centrifuga de 16 x 76 mm para contener la mezcla mineral-AKG y agitar a diferentes tiempos (1, 2, 4, 6 y 24 h). Las pruebas se realizaron por triplicado. Una vez cumplido el tiempo de contacto, los tubos se centrifugaron a 26000 rpm (centrífuga Beckman Coulter Allegra 64R) por 25 minutos para la separación de las fases. De la parte acuosa se tomó el volumen necesario para el análisis.

#### *Adsorciones con cambio de pH*

Cuando la zeolita y la piritita entran en contacto con la disolución acuosa de AKG, el pH del sistema fue 3, se toma como pH inicial. Por otra parte, el sistema montmorillonita-AKG tiene un pH inicial de 5.8 al contacto. Se realizó una prueba de sorción a pH ajustados, es decir, de 3.5 se aumentó a 6.5 (pH ajustado) y en la montmorillonita de 5.8 a 3.5, para observar si existe alguna diferencia en la capacidad de sorción de estos sistemas a un tiempo de contacto de 6 h. Se utilizó un potenciómetro Thermo Scientific® Orion VersaStar Pro Advanced Electrochemistry Meter, con un electrodo Orion 8102BNUWP – Ross Ultra Combination pH.

**Tabla 5.** Ajustes en los pH de sistemas mineral-AKG.

Sistema	pH <sub>i</sub>	pH <sub>a</sub>
Zeolita-AKG	3.5	6.5
Piritita-AKG	3.5	6.5
Montmorillonita-AKG (ácido)	5.8	3.5
Montmorillonita-AKG (neutro)	5.8	6.5

Donde: pH<sub>i</sub>: pH inicial, pH<sub>a</sub>: pH ajustado.

### 2.2.3. Efecto de la temperatura

Al ser el ambiente para simular un sistema hidrotermal, se realizaron pruebas de termólisis a diferentes temperaturas. Se usaron dos sistemas. El primero (Figura 8) fue un sistema estático de calentamiento que utiliza un disolvente orgánico (p. ej. tolueno, dimetilformamida, nitrobenzeno) con punto de ebullición conocido (entre 100°C y 135°C), a la presión atmosférica de 582 mm de Hg. El disolvente deseado, está encerrado en un matraz y proporciona transferencia de calor a las muestras en tubos de ensayo que se insertan en orificios en dicho matraz, sin tener contacto directo con el disolvente. El segundo sistema es una estufa de calentamiento (Venticell 22 Ecoline MMM Group) con control de temperatura de  $\pm 2^\circ\text{C}$ , donde se albergaron las muestras contenidas en ampollas de vidrio selladas en atmósfera libre de oxígeno. Se usaron temperaturas de 50° C a 250° C, en intervalos de 50° C. Este último sistema fue utilizado para evitar inconvenientes de evaporación de la disolución de AKG, ya que en el primer sistema se produjo este efecto debido al arreglo experimental.



**Figura 8.** Arreglo experimental del sistema de calentamiento estático.

### *Disolución acuosa*

Para observar el comportamiento del AKG en disolución acuosa sometido a energía térmica, se prepararon disoluciones  $1 \times 10^{-3}$  M del ácido y se tomaron alícuotas de 3 mL y se colocaron en ampolletas de vidrio, que fueron selladas antes de colocarse en la estufa.

### *Sistemas mineral-AKG*

De igual forma, se prepararon ampolletas con mezcla de disolución AKG con mineral: pirita-AKG, zeolita-AKG y montmorillonita-AKG, realizando el procedimiento de sorción a 6 h, utilizando la disolución de AKG  $1 \times 10^{-3}$  M a pH natural (3).

#### **2.2.4. Efecto de la radiación ionizante**

Además de estudiar el efecto de la temperatura en las muestras, la radiación ionizante fue seleccionada como otra de las fuentes posibles de energía para producir reacciones en este tipo de sistemas. El material de vidrio usado para todas las irradiaciones fue lavado especialmente para evitar contaminación orgánica, lavando con agua y jabón, posteriormente dejando reposar en mezcla caliente de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3), luego enjuagando con agua y finalmente calentando el material en una mufla a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (Draganic y Draganic, 1971).

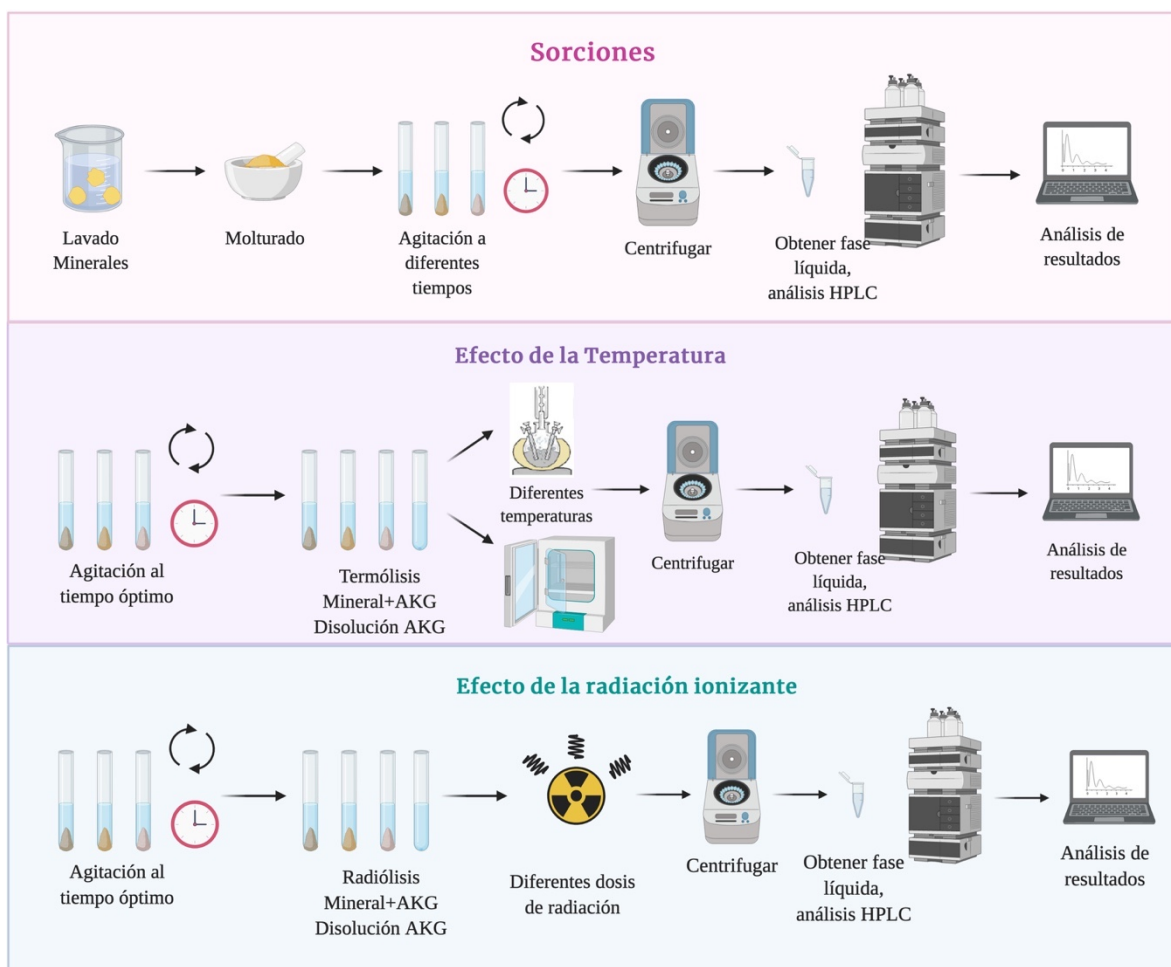
### *Disolución acuosa*

Se prepararon disoluciones de AKG  $1 \times 10^{-3}$  M con agua tridestilada, libres de oxígeno. Las muestras se expusieron a la radiación gamma de una fuente de  $^{60}\text{Co}$  en el Gammabeam 651-PT en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. Las dosis de irradiación fueron desde los 5 kGy a los 50 kGy y la intensidad de dosis de 167 Gy/min.

### *Sistema mineral-AKG*

Para observar el posible efecto de la presencia de los minerales cuando se expone el sistema a radiación gamma, se prepararon por duplicado mezclas de pirita-AKG, zeolita-AKG y montmorillonita-AKG, las cuales tuvieron un tiempo de contacto de 6 h

cada una. Una vez cumplido el tiempo de contacto, se les retiró el oxígeno a las muestras y fueron irradiadas a 5, 30 y 50 kGy. Las muestras se centrifugaron y se analizó el sobrenadante.



**Figura 9.** Metodología general para simulación de un ambiente terrestre.

### 2.2.5. Técnicas analíticas para la obtención de resultados

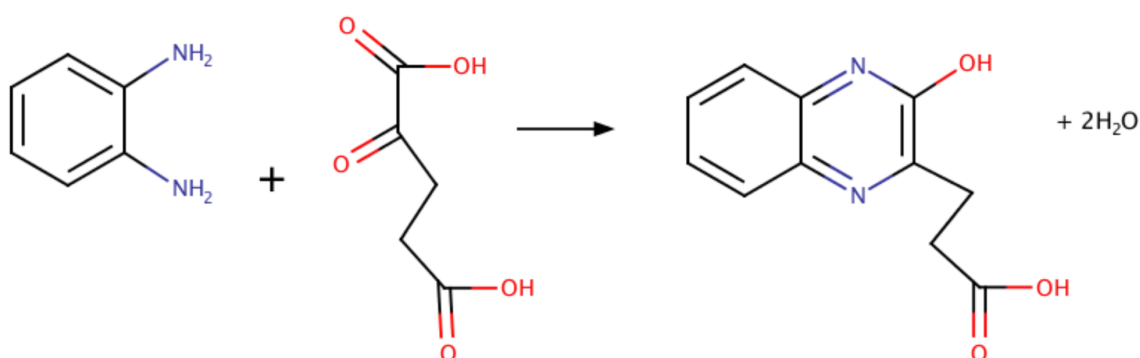
#### *Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia*

Se utilizó la técnica de cromatografía de líquidos de ultra alta eficiencia (UHPLC, por sus siglas en inglés) en un cromatógrafo UHPLC UltiMate 3000 acoplado a un detector UV-Vis Dionex UltiMate 3000 VWD, empleando una columna Halo C8 de 50 x 4.6  $\mu\text{m}$ . Las condiciones cromatográficas se determinaron según las pruebas realizadas con



estándares derivatizados, eligiendo finalmente una fase móvil de acetato de amonio 8 mM y metanol (90:10) con un flujo de 0.1 mL/min, longitud de onda del detector de 340 nm e inyectando 20  $\mu$ L de muestra por corrida.

Para la obtención de los derivados del ácido AKG (Figura 10) se siguió el método propuesto por Montenegro *et al* (2011), primero preparando una disolución de orto-fenilendiamina (OPDA) 2 g/L en medio ácido (0.2 mol/L de HCl en agua), la cual se preparó una nueva cada día de análisis debido a la oxidación de OPDA y se mantuvo en condiciones de oscuridad. Las muestras para analizar ya sean estándares de AKG o muestras obtenidas después de cada experimento, se derivatizaron de la misma forma: se tomó una alícuota de 0.5 mL de la muestra y 0.5 mL del reactivo derivatizante, colocándose en un vial y dejando reaccionar por 30 minutos a 35 °C en la oscuridad. Se tomó en cuenta el área bajo la curva del pico estándar en el cromatograma para la obtención de resultados. Esta fue la técnica principal para el análisis de resultados.



**Figura 10.** Reacción de derivatización del AKG con OPDA.

#### *Difracción de rayos-X*

Con el fin de caracterizar las muestras minerales de piritita y zeolita, se realizó un análisis de difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés), estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología, UNAM. Se empleó un difractómetro EMPYREAN, equipado con filtro de Fe, tubo de Co de foco fino y detector PIXcel3D. Las mediciones se realizaron en el intervalo angular  $2\theta$ , de 4° a 70° en escaneo por pasos con un “step scan” de 0.003° (2 Theta) y un tiempo de integración

de 40 s por paso. Las muestras fueron homogeneizadas utilizando un mortero de ágata y tamiz (<75  $\mu\text{m}$ ).

#### *Cromatografía de gases*

Para los primeros experimentos del presente trabajo (radiólisis en disolución acuosa) se utilizó la cromatografía de gases con el fin de evaluar la estabilidad del AKG y la posible presencia de productos de radiólisis. El análisis se hizo mediante el éster metílico del AKG y los ésteres metílicos correspondientes a los posibles productos de descomposición por radiación, utilizando el procedimiento de Negrón-Mendoza y Ponnamparuma (1976).<sup>11</sup> Se utilizó un cromatógrafo de gases Varian 2400 con columna de 6 pies empacada con Reoplex 400 malla 100 y utilizando un detector FID (Flama Ionization Detector, por sus siglas en inglés). Las tasas de flujos de gases fueron siguientes: 30 mL/min para el gas acarreador ( $\text{N}_2$ ), usando una tasa de incremento de temperatura de 6  $^{\circ}\text{C}$  /min, siendo la temperatura inicial 60  $^{\circ}\text{C}$  y la final 200  $^{\circ}\text{C}$ . El volumen inyectado de la muestra fue de 2  $\mu\text{L}$ .

#### *Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas*

Esta técnica fue utilizada para la identificación de los productos de radiólisis del AKG, en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies® 6850, con una columna capilar HP-5MS de 30m x 0.25 mm, acoplado a un detector Agilent Technologies® MSD 5975C, cuadrupolo. Las condiciones de análisis programadas fueron a temperaturas desde 70° a 250  $^{\circ}\text{C}$  en aumentos de 10  $^{\circ}\text{C}$  por minuto, utilizando helio como gas acarreador y 1  $\mu\text{L}$  de volumen de muestra de los ésteres metílicos de ácidos carboxílicos.

---

<sup>11</sup> Véase apéndice.

## 2.3. RESULTADOS

### 2.3.1. Análisis de la estabilidad con cambios de pH

Los análisis realizados a las muestras de AKG a diferentes intervalos de pH indican que la molécula es estable después de tres semanas de la preparación de la disolución estándar (pH 3) y las disoluciones con pH ajustado, como se indica en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Estabilidad del AKG a diferentes valores de pH.

Muestra	% Descomposición			
	Inicial	Semana 1	Semana 2	Semana 3
Estándar pH 3	0	2.2	1.2	1.8
pH 6	2.7	1.8	1.3	1.6
pH 8	2.7	2.0	2.7	2.5

### 2.3.2. Caracterización de minerales

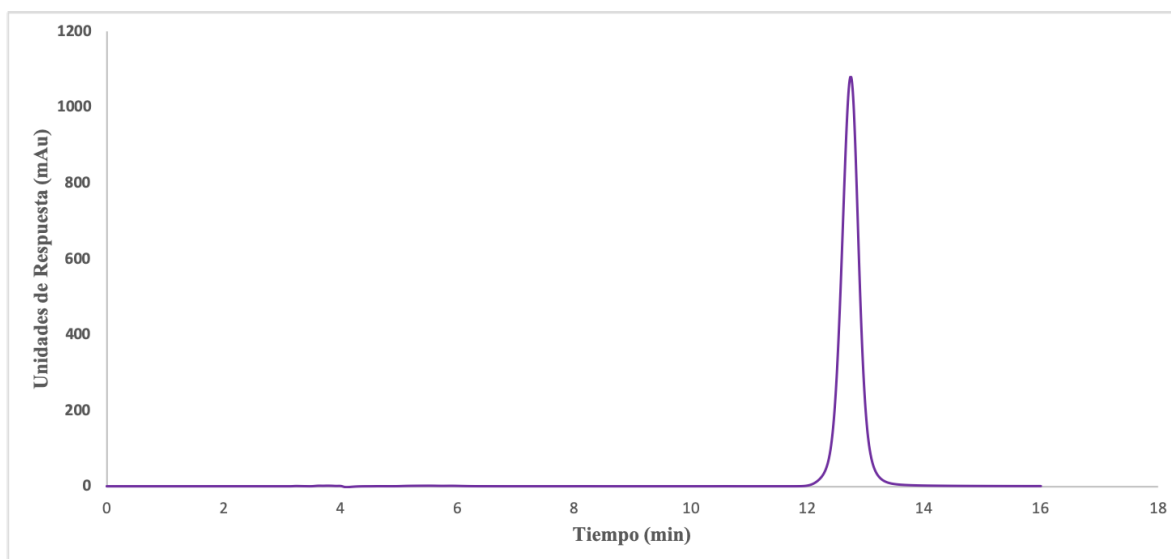
La Tabla 7 muestra el análisis de XRD de la zeolita y la pirita, donde se observa que la pirita se encuentra en un estado cercano a la pureza (porcentaje semicuantitativo), mientras que la muestra de zeolita es una mezcla de minerales de este tipo de aluminosilicatos.

**Tabla 7.** Fases minerales identificadas en las muestras de pirita y zeolita.

Muestra	Fases minerales	% Semicuantitativo
Pirita	Pirita $\text{FeS}_2$	99
	Goetita $\text{Fe}(\text{OOH})$	1
	Magnetita $\text{Fe}_3\text{O}_4$	<1
Zeolita	Heulandita-Clinoptilolita (Ca,Na) <sub>2-3</sub> Al <sub>3</sub> (Al,Si) <sub>2</sub> Si <sub>13</sub> O <sub>36</sub> ·12H <sub>2</sub> O	88
	Natrolita $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5

### 2.3.3. Técnicas analíticas para la obtención de resultados

Se estandarizó la técnica propuesta por Montenegro *et al.* (2011) para el seguimiento del AKG mediante HPLC. La Figura 11 muestra el cromatograma estándar que se tomó como base para el seguimiento de la estabilidad del AKG en las diferentes condiciones de simulación, donde se destaca el tiempo de retención de 12.7 minutos.



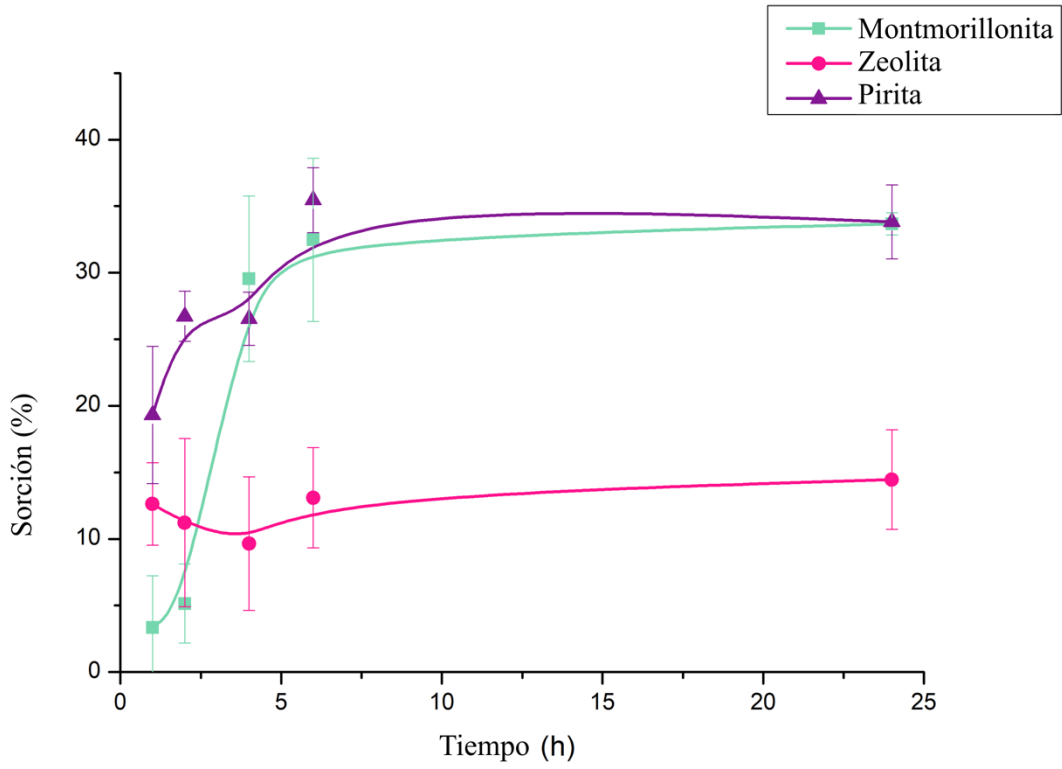
**Figura 11.** Cromatograma representativo del pico de la disolución estándar de AKG  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ .

### 2.3.4. Sorciones

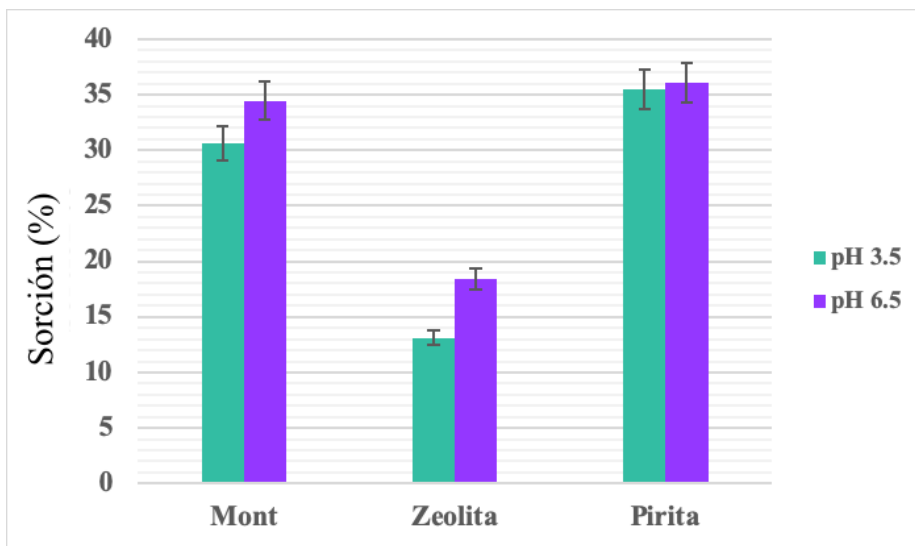
En los tres minerales se observó un efecto de sorción del AKG. En la piritita y montmorillonita se encontró un mayor porcentaje (~35%) con respecto a la zeolita (15%). A los tiempos de contacto más cortos (<6 h) se observa sorción baja, sin embargo, ésta aumenta a las 6 h alcanzándose el máximo y comportándose como una meseta hasta las 24 h, donde permanece constante (Figura 12).

#### *Sorciones a pH modificado*

La Figura 13 muestra que la capacidad de sorción incrementa pocas unidades cuando el pH es mayor, especialmente en el caso de la zeolita, estos resultados sugieren que si en el ambiente simulado existen gradientes de pH entre 3.5 y 6.5, la capacidad de sorción no presenta mayores alteraciones, pues no aumenta más allá del 5%.



**Figura 12.** Cinética de sorción de AKG sobre diferentes minerales.



**Figura 13.** Diferencias en los porcentajes de sorción cuando el pH se modifica.

### 2.3.5. Efecto de la temperatura

El sistema estático se utilizó para el análisis del comportamiento del AKG a temperatura constante y tiempos variables. Sólo se fijó la temperatura de 100 °C y 135 °C ya que, si aumentaba la temperatura, el líquido contenido dentro del tubo, podía escapar. Es por ello que se empleó un segundo sistema (estufa) para hacer posible los experimentos a temperaturas más altas. La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos.

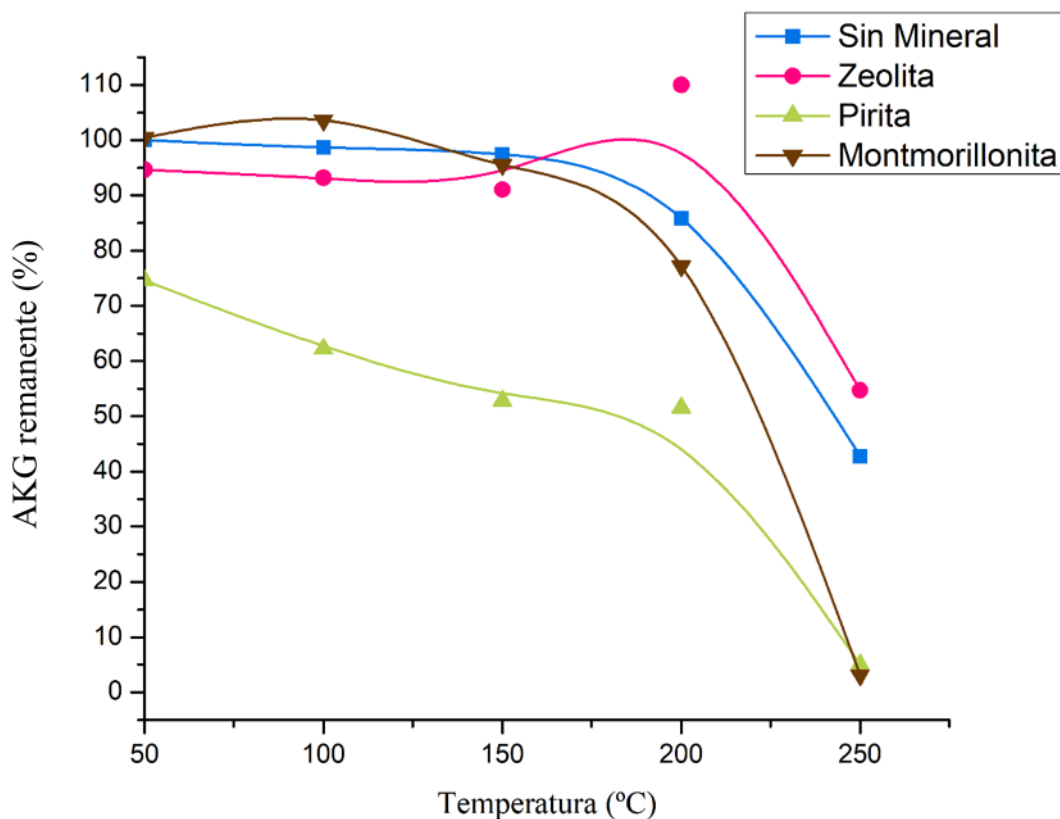
**Tabla 8.** Comportamiento de la disolución acuosa de AKG frente a la temperatura.

Sistema	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% Descomposición
Estático (Tolueno)	100	6	0
		24	0
		44	0
		92	0
Estático (dimetilformamida)	135	6	0
Estufa	50	6	0
	100	6	0
	150	6	3
	200	6	14
	250	6	57

#### *Sistemas mineral-AKG*

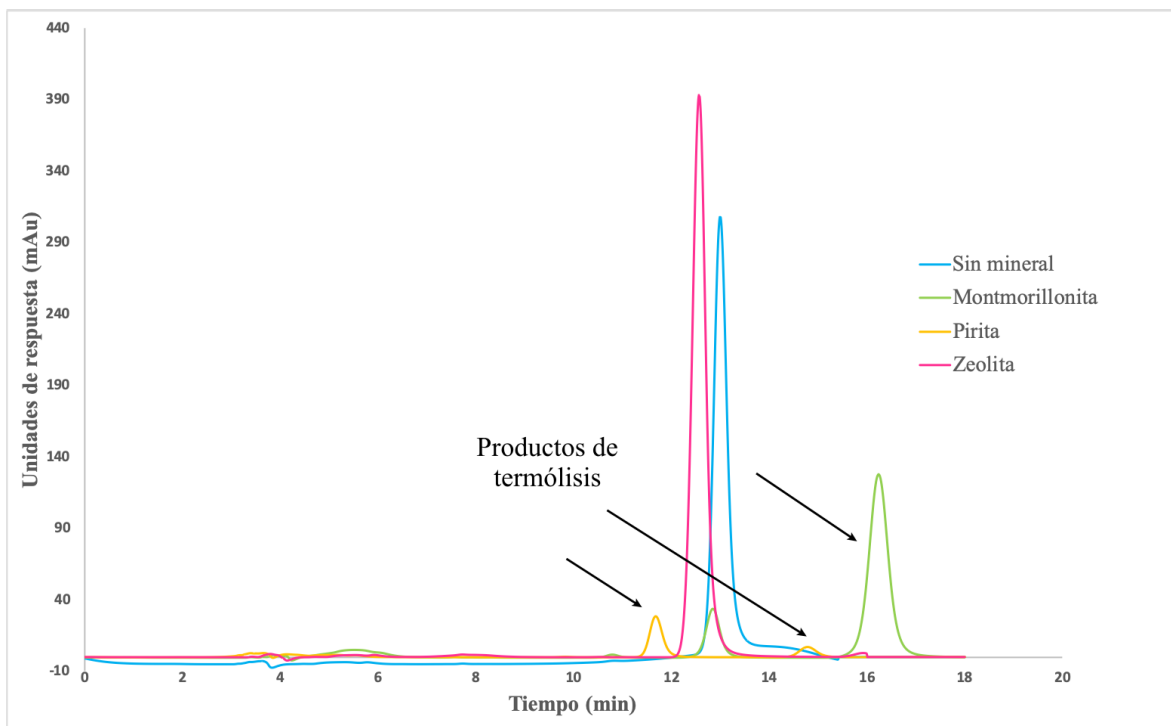
Para la termólisis de las mezclas mineral-AKG respecto a la disolución acuosa se observa que (Figura 14):

- Montmorillonita-AKG: en el intervalo de 50 a 150°C, la mezcla se comporta similar a la disolución acuosa, es decir, no presenta un efecto observable. A partir de los 200°C, la presencia de AKG disminuye drásticamente, es decir, hay una descomposición de la molécula, por lo que pudiera existir un efecto catalítico de la arcilla sobre el AKG. El análisis cromatográfico (Figura 15) indica la presencia de al menos dos picos distintos (que no corresponden al AKG) a partir de los dos últimos valores de temperatura.



**Figura 14.** Termólisis AKG con y sin minerales.

- Zeolita-AKG: los datos obtenidos a partir de la termólisis de esta mezcla muestran un comportamiento muy similar al de la disolución acuosa (sin mineral). Es hasta la temperatura máxima (250°C) donde se observa que el porcentaje presente de AKG es mayor que obtenido en la disolución acuosa. Esto significa que la zeolita puede tener un mínimo efecto protector a la molécula de AKG a altas temperaturas, pues evita su descomposición.
- Pirita-AKG: para este sistema se puede advertir desde los primeros valores de temperatura una disminución en el contenido de AKG, esto sugiere que la pirita puede fungir como catalizador de reacciones a estas condiciones. Al igual que en la montmorillonita, el análisis cromatográfico también muestra especies distintas al AKG (Figura 15).



**Figura 15.** Cromatogramas de muestras sometidas a  $T=250^{\circ}\text{C}$ . Se observan picos que no corresponden al AKG, es decir, productos de termólisis.

En la Figura 15 se observa un pequeño desfase en los tiempos de retención del pico principal de la zeolita y de la disolución acuosa, sin embargo, ambos tiempos de retención se encuentran dentro del área del pico estándar de AKG  $1 \times 10^{-3}$  M, a temperatura ambiente.

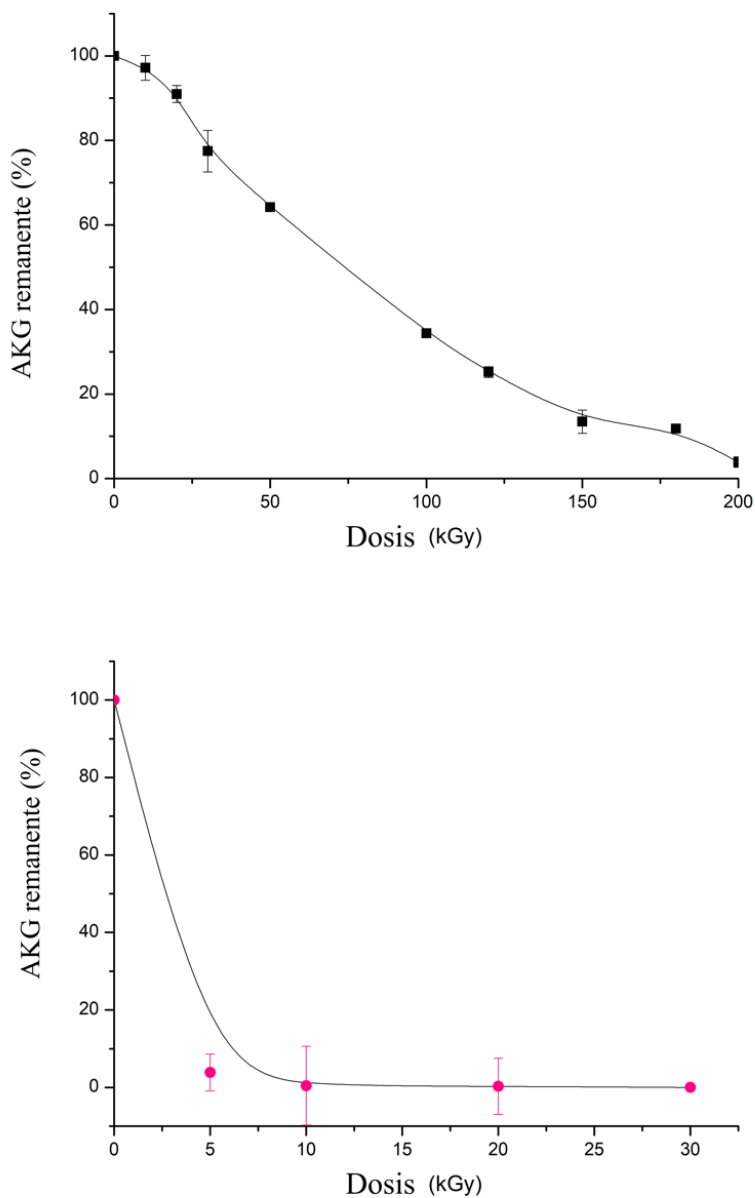
### 2.3.6. Efecto de la radiación ionizante

#### *Disolución acuosa*

Además de la energía térmica, se seleccionó a la radiación ionizante como otro tipo fuente de energía presente en la Tierra primitiva, posiblemente en los sistemas hidrotermales generados por impacto. La descomposición del AKG se siguió a diferentes dosis de radiación. Los resultados muestran que el AKG es lábil cuando se expone a la radiación gamma (Figura 16). Además de la irradiación de las muestras con concentración  $1 \times 10^{-3}$  M, se irradiaron también muestras a concentración 0.1 M solamente para observar mejor la descomposición, aunque la descomposición en la



disolución diluida fue a menor dosis, ya que a menos de 30 kGy se observa la descomposición total de la molécula.



**Figura 16.** Descomposición del AKG debida a radiación gamma (arriba, radiólisis de disolución 0.1 M, abajo 1x10<sup>-3</sup> M).

Se hizo un análisis adicional para observar los productos de radiólisis de la disolución acuosa mediante cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-MS).

Para esta técnica fue necesario derivar las muestras a sus respectivos ésteres metílicos mediante esterificación de Fischer, siguiendo procedimiento de Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, (1976). Se encontró como principal producto de radiólisis el ácido succínico (Figura 17). También se detectaron ácido hidroxiglutarico y malónico.

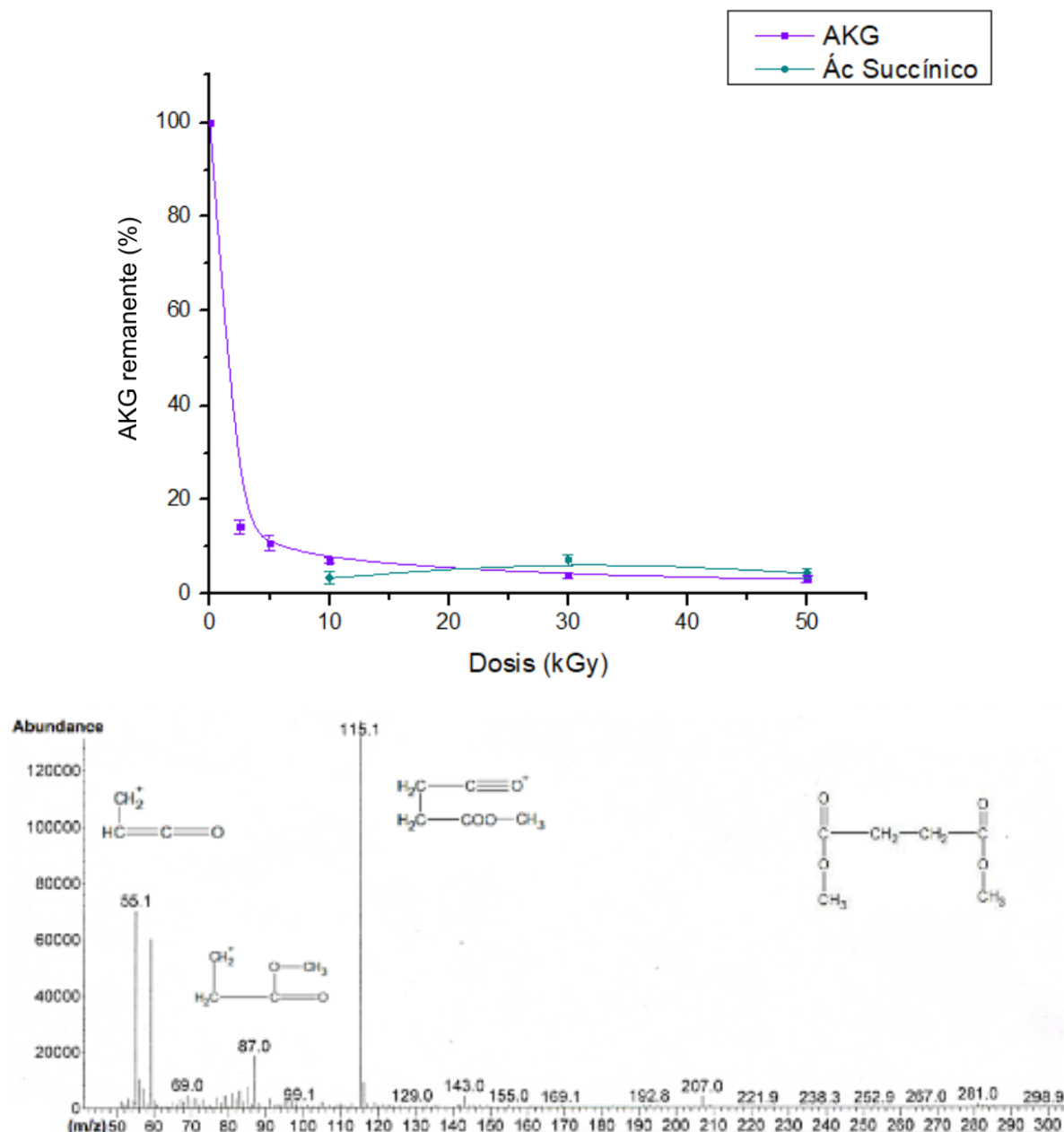
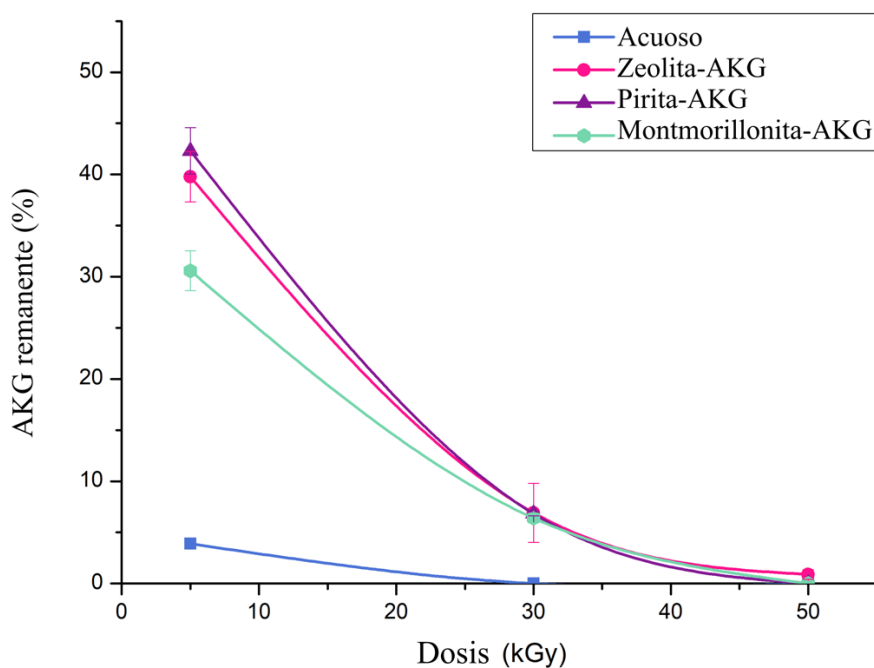


Figura 17. Arriba: Formación de ácido succínico respecto a la dosis de radiación. Abajo: Espectro de masas del ácido succínico (éster metílico), formado por irradiación a 30 kGy.

### *Sistemas mineral-AKG*

Los resultados de la irradiación de los sistemas mineral-AKG demostraron que, en todos los casos, el mineral cumple una función protectora contra la radiación, previniendo la descomposición del AKG a dosis de 5 y 30 kGy. Se observó que la pirita tiene un mayor efecto protector, seguida de la zeolita y la montmorillonita, respectivamente. A dosis de 50 kGy, los sistemas muestran una descomposición total del AKG, como se muestra en la Figura 18.



**Figura 18.** Radiólisis heterogénea mineral-AKG.

## 2.4. DISCUSIONES Y CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

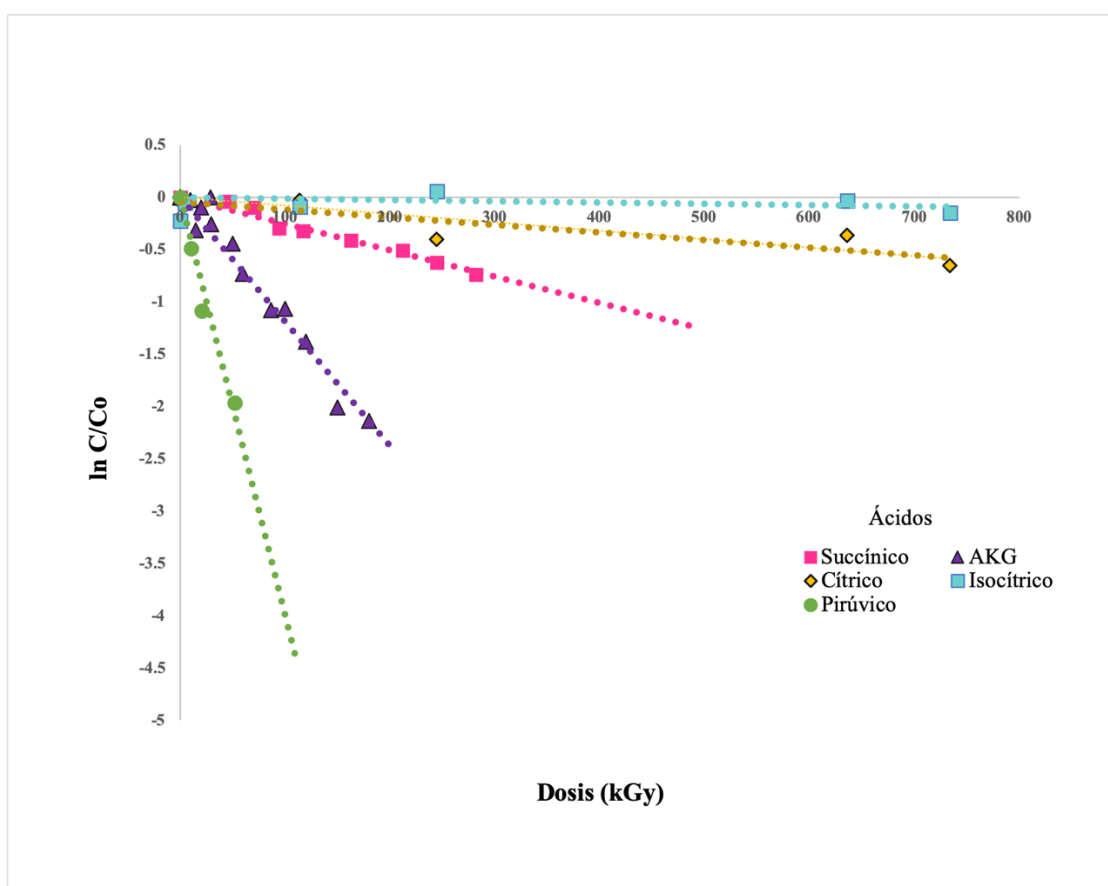
Considerando al AKG como posible precursor para la producción de diferentes moléculas relevantes para la evolución química, además de su estabilidad, los resultados presentados en este capítulo pueden dar ciertas pistas sobre su posible existencia en la Tierra primitiva. Se observa que el AKG es estable tanto en condiciones ácidas como alcalinas, además de altas temperaturas (<200°C), sin embargo, es lábil bajo un campo de radiación gamma. En estudios anteriores, se ha analizado la estabilidad de moléculas también presente en el ciclo de Krebs (p. ej. ácido succínico, acético, cítrico), donde los resultados después de la irradiación también indican la producción de otros miembros de este ciclo de reacciones, sin embargo, hasta ahora no se ha encontrado el AKG (Tabla 9).

**Tabla 9.** Productos de radiólisis de algunos ácidos carboxílicos en la literatura.

Molécula	Productos de radiólisis	Referencia
Ácido malónico	Ácido acético, oxálico, succínico, carboxisuccínico, cítrico, tricarbállico.	(Cruz-Castañeda <i>et al.</i> , 2015)
Ácido acético	Ácido malónico, cítrico, aconítico, isocítrico	(Negrón-Mendoza, 1990; Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1976)
Ácido cítrico	Ácido malónico, succínico, málico, carboxisuccínico	(Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2015)

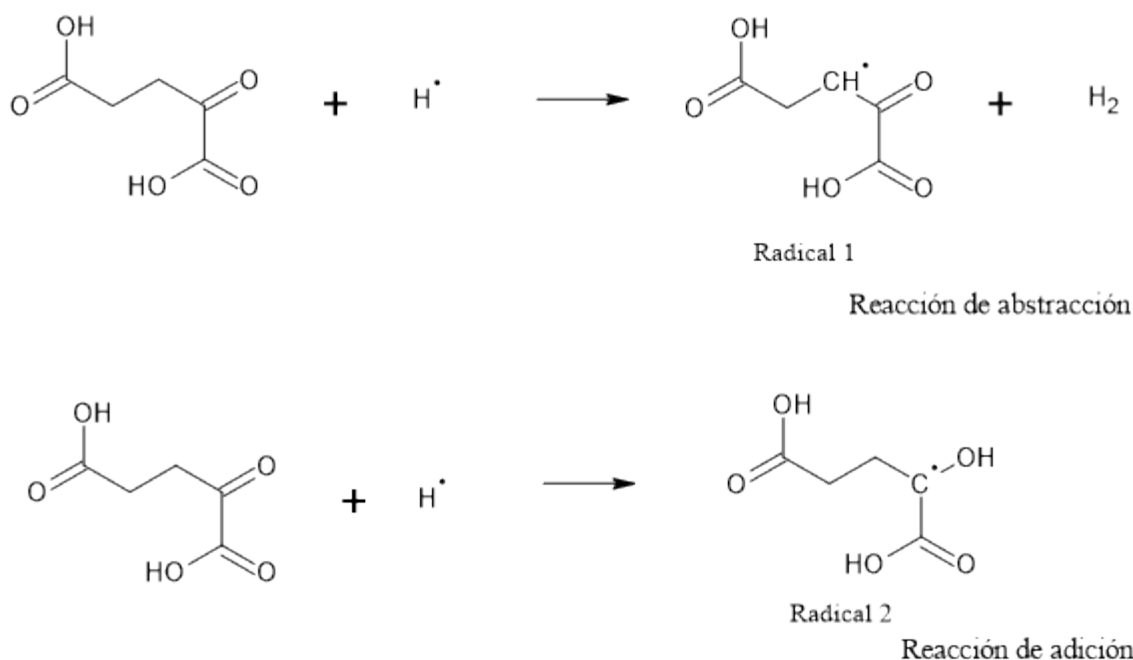
A raíz de esta observación y para obtener un mejor panorama, se hizo una comparación de los resultados aquí presentados y los ya publicados de otros ácidos carboxílicos, en términos de degradación vs dosis de radiación, según Criquet y Karpel Vel Leitner (2011, 2012). Este análisis no representa un modelo fisicoquímico del proceso de radiólisis, no obstante, proporciona una aproximación descriptiva sobre la reactividad con respecto a la degradación de los compuestos. A partir de los datos se calcula la constante de dosis  $k$  (linealmente, es la pendiente) y mientras ese valor sea más alto mayor es la reactividad

de la molécula en cuestión. Como se observa en la Figura 19, estos cálculos denotan que el ácido cítrico y el isocítrico tienen mayor estabilidad al someterse a altos campos de radiación, por el contrario, el ácido  $\alpha$ -cetoglutarico y el ácido pirúvico muestran mayor reactividad y pueden descomponerse a dosis menores de radiación. El ácido pirúvico también es un  $\alpha$ -cetoácido. Según lo obtenido en este análisis, la labilidad de estos compuestos bajo dosis altas de radiación puede explicar el por qué no es fácil encontrarlos en estudios de química prebiótica donde se utiliza radiación ionizante. Empero, el AKG puede convertirse en productos que tienen mayor estabilidad (p. ej. ácido succínico), por lo que su importancia prebiótica no se ve menguada (Ramírez-Vázquez y Negrón-Mendoza, 2019).



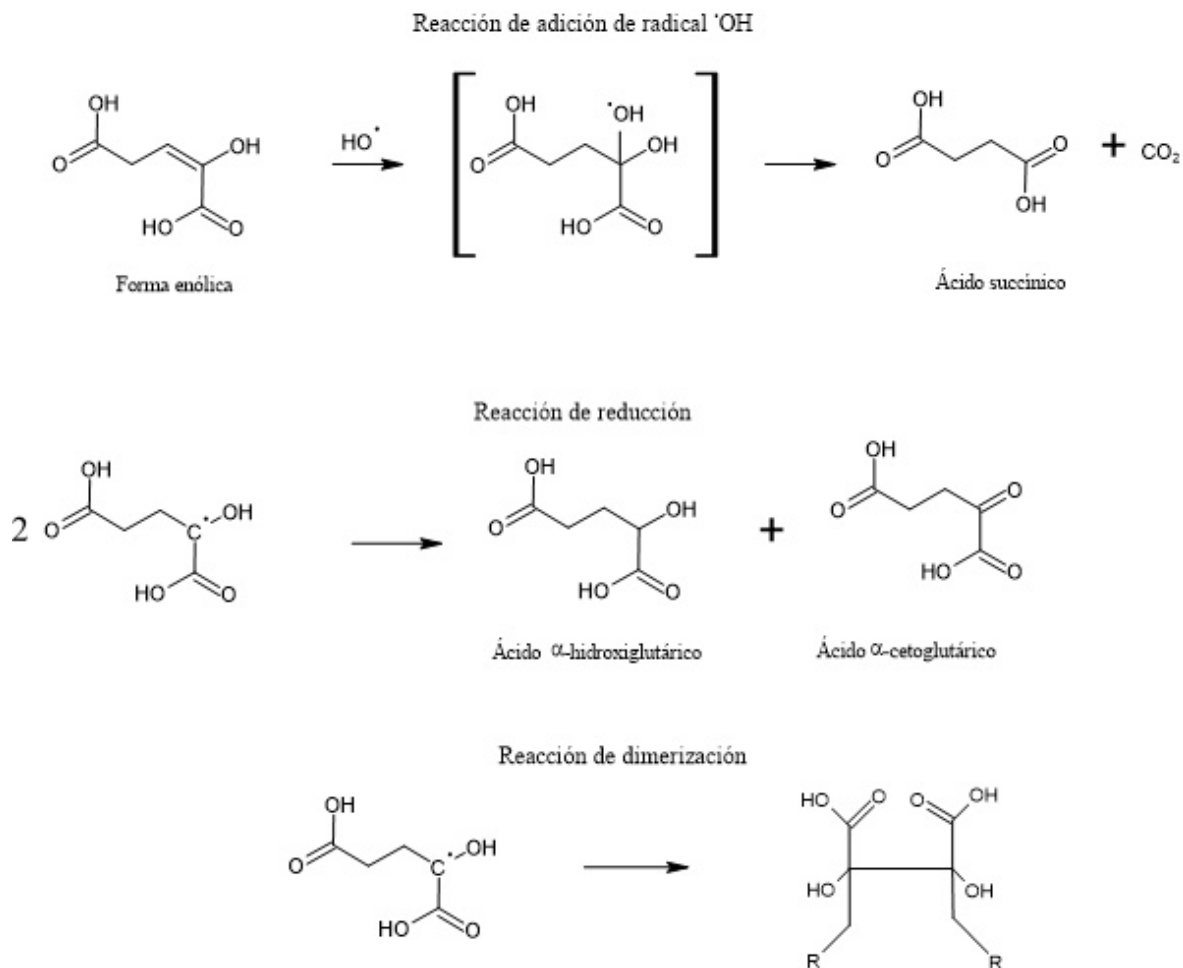
**Figura 19.** Degradación de algunos ácidos carboxílicos en disolución acuosa y pH ácido, expuestos a diferentes dosis de radiación.  $C_0$  representa la concentración inicial de cada ácido,  $C$  es la concentración a la dosis  $D$  (kGy). Las constantes  $k$  resultantes fueron: ácido isocítrico  $3 \times 10^{-5}$ , ácido cítrico  $8 \times 10^{-4}$ , ácido succínico  $3.5 \times 10^{-3}$ , AKG  $1.19 \times 10^{-2}$ , ácido pirúvico  $3.99 \times 10^{-2}$ .

El principal producto de radiólisis en disolución acuosa es el ácido succínico, sin embargo, también se detectó la presencia de ácido malónico e hidroxiglutarico mediante espectrometría de masas (GC-MS). Estos compuestos pueden producirse mediante reacciones de abstracción o adición. Además de la reducción del grupo cetona. También pudieran ocurrir reacciones de descarboxilación.



**Esquema 1.** Mecanismos de radiólisis de reacciones de adición y abstracción para el AKG. Se obtienen productos radicales.

Asimismo, pueden ocurrir reacciones de adición con la forma enólica del AKG, como se muestra en el Esquema 2. Este tipo de reacción sugiere la justificación de la formación del ácido succínico como producto de radiólisis. El ácido  $\alpha$ -hidroxiglutarico puede ser resultado de una reacción de reducción. Además, es posible obtener dímeros mediante reacciones de adición.



**Esquema 2.** Posibles mecanismos de obtención de ácido succínico,  $\alpha$ -hidroxiglutarico y dioles.

Por otro lado, los resultados muestran que los 3 minerales utilizados en este capítulo (montmorillonita, piritita y zeolita) pueden fungir como concentradores y protectores del ácido  $\alpha$ -cetoglutarico en presencia de radiación ionizante (dosis menor a 30 kGy). Esto puede significar que, aunque el AKG sea lábil frente a la radiación, tendría la posibilidad de persistir en ambientes acuosos donde existan estos minerales, como en los sistemas hidrotermales generados por impacto. Se observa también que el AKG puede ser estable en disolución acuosa a temperaturas menores de 200°C. La termólisis de los sistemas mineral-AKG muestran comportamientos distintos entre sí. La mezcla zeolita-AKG resulta un posible sistema protector de la molécula en todos los intervalos de temperatura estudiados. La montmorillonita también presenta este efecto al estar en contacto con el

AKG al menos hasta los 150°C, ya que, a temperaturas mayores, se favorece la descomposición del AKG para producir otros compuestos. El sistema pirita-AKG señala un efecto catalítico, pues también se favorece la formación de productos de termólisis.

La hipótesis de Wächtershäuser (1988) toma en cuenta a la pirita como un mineral plausible para el comienzo de una especie de metabolismo primitivo quimioautotrófico y autocatalítico, donde existen uniones moleculares en su superficie, que eventualmente se “reproducirían” y “evolucionarían” debido al equilibrio termodinámico. Dicha hipótesis, denominada “el mundo del sulfuro de hierro” toma en cuenta ambientes hidrotermales, donde los depósitos de pirita son abundantes. Los compuestos orgánicos presentes, se adsorberían sobre la superficie de la pirita mediante enlaces iónicos, por lo que sería sencillo su migración alrededor de la superficie cristalina de la pirita, lo que podría facilitar su interacción con otras moléculas más complejas. Otro modelo interesante es el que propuso Russel (1994), en donde se aborda el tema de membranas semipermeables formadas a partir de sulfuros de hierro y moléculas orgánicas, que podían formarse y transportarse desde sistemas hidrotermales submarinos. Estas membranas tendrían la función de aportar un ambiente para el desarrollo de sistemas más complejos con capacidad de auto replicación y metabolismo.

Una de las evidencias que ha servido como conexión del origen de la bioquímica y la geoquímica del origen de la vida, es el rol de las proteínas que contienen secuencias Fe-S como centros activos en reacciones de fijación de CO<sub>2</sub> y su presencia en los posibles pasos de oxidación más primitivos (Beinert, 2000; de Aldecoa *et al.*, 2013). Estas ideas han dado pauta a experimentos de química prebiótica y a ampliar la justificación sobre la relación de los minerales en el origen de la vida. En un estudio llevado a cabo por Wang, *et al.* (2011), se analizaron reacciones de óxido-reducción de posibles sistemas prebióticos de sistemas hierro-azufre (FeS/S/FeS<sub>2</sub>) y pares  $\alpha$ -hidroxiácidos/ $\alpha$ -cetoácidos (lactato/piruvato, malato/oxaloacetato, glicolato/glioxilato). Se llevaron a cabo reacciones a 100 y 120°C, donde se observó la formación del cetoácido correspondiente, además de encontrar la reacción de reducción de los cetoácidos. De acuerdo a modelos propuestos donde el formaldehído pudo tener relevancia como precursor de síntesis prebióticas, los resultados de dicho estudio sugieren una vía anaplerótica de un posible ciclo de Krebs inverso, donde se genera piruvato y glioxilato.



Lo anterior conlleva a proponer este tipo de sistemas como catalizadores redox para las reacciones abióticas primitivas. Otro estudio (Novikov y Copley, 2013) donde se utilizaron sulfuros de hierro y un  $\alpha$ -cetoácido (ácido pirúvico) pretendía observar reacciones de carboxilación del piruvato a oxaloacetato en su sistema de análisis (también simulando un ambiente submarino hidrotermal), llevando a cabo sus reacciones en presencia de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Sin embargo, los productos encontrados (lactatos, tiolactatos y propionato e incluso alanina) no fueron derivados de este tipo de reacciones.

En lo que respecta a la montmorillonita, es un mineral muy estudiado en el campo de la química prebiótica. Puede tener funciones distintas, dependiendo de la identidad de las moléculas con las que se trabaje. En los trabajos que incluyen a la radiación ionizante como fuente de energía, la montmorillonita puede actuar como agente protector con moléculas como: adenina y guanina [bases nitrogenadas (Baú *et al.*, 2020; Meléndez-López *et al.*, 2014; Ramírez-Carreón, *et al.*, 2018)], glicolaldehído (Cruz-Castañeda *et al.*, 2017), urea (Cruz-Hernández *et al.*, 2015), entre otros. También se puede observar efecto catalítico en algunos ácidos carboxílicos, como el ácido succínico y pirúvico (Negrón-Mendoza *et al.*, 2015; Acosta-Fernández *et al.*, 2020). Este efecto catalítico se observa además en moléculas nucleótidos y aminoácidos como la glicina, en simulaciones de ambientes hidrotermales (Ferris, Huang, y Hagan, 1988; Fuchida, Masuda, y Shinoda, 2014).

En este trabajo, para la radiólisis heterogénea montmorillonita-AKG, se presenta un efecto protector del mineral sobre la molécula. En el caso de la termólisis, el efecto predominante es el catalítico.

Para la zeolita, el caso más estudiado es la sorción de especies orgánicas a su superficie (Anizelli *et al.*, 2016; Baú *et al.*, 2012; Carneiro *et al.*, 2011), ya que este mineral es organofílico, con carga negativa superficial (independiente del pH) hasta ahora, es difícil encontrar referencias donde se realicen experimentos de radiólisis y/o termólisis de zeolitas en presencia de un orgánico.

En este sentido, es necesario revisar los productos de termólisis de la disolución acuosa y la termólisis heterogénea con montmorillonita, pirita y zeolita. Debido a la naturaleza de la reacción de derivatización y condiciones analíticas de detección, es probable que entre los productos de termólisis (Figura 15) puedan encontrarse el ácido pirúvico y lactonas.

Los estudios sobre el rol de los sistemas hidrotermales generados por impacto en química prebiótica son muy escasos. Gracias a los análisis presentados en este capítulo, se ha demostrado que en condiciones de simulación de estos ambientes, el AKG puede persistir en ciertas condiciones, por ejemplo:

- Se sugiere que si en un sistema hidrotermal generado por impacto en la superficie terrestre, las condiciones del sistema son de temperaturas menores a 150°C y si el sistema recibe dosis de radiación ionizante menores a 5 kGy, es posible que sea un sistema plausible para la presencia de la molécula de ácido  $\alpha$ -cetoglutárico, donde a su vez se pueden generar reacciones de importancia prebiótica.
- Si dichas temperaturas y dosis de radiación son mayores, probablemente la presencia del ácido  $\alpha$ -cetoglutárico no sea viable, pues su estabilidad se vería comprometida, aunque en el caso de haber estado presente alguna vez en estos sistemas, podría dar pauta a otros compuestos químicos con relevancia en evolución química.

## CAPÍTULO III.

---

### CONSIDERACIÓN DE UN SISTEMA PRIMIGENIO EXTRATERRESTRE: SISTEMA HIDROTHERMAL GENERADO POR IMPACTO SOBRE LA SUPERFICIE MARCIANA.

*“We are all... children of this universe. Not just Earth, or Mars, or this System, but the whole grand fireworks. And if we are interested in Mars at all, it is only because we wonder over our past and worry terribly about our possible future.”*  
Ray Bradbury.

#### 3.1. INTRODUCCIÓN

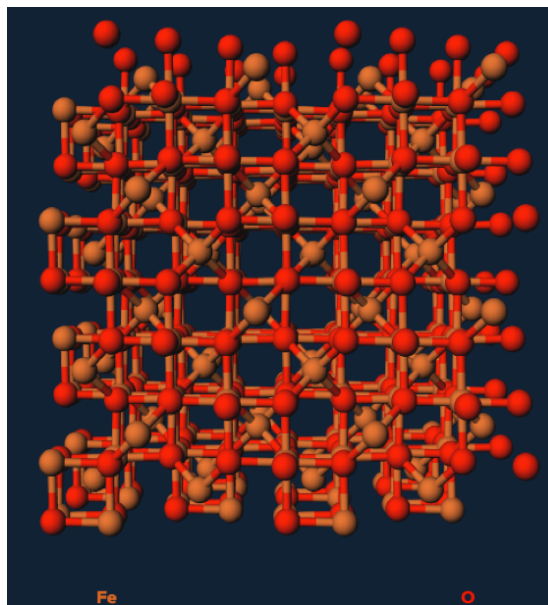
Uno de los sitios de interés posibles para encontrar evidencia de vida en la exploración planetaria son los cráteres de impacto. Los sistemas hidrotermales en los cráteres son considerados como sitios donde la vida pudo haber evolucionado (Parnell *et al.*, 2004). Así como en la Tierra, la tasa de impactos en Marte pudo haber sido más alta que en la actualidad, por lo que estos ambientes pudieron ser comunes en el periodo Noeico (Schwenzer y Kring, 2013). Se han elaborado modelos cuyos resultados sugieren que Marte también contenía una cantidad importante de agua, en una cantidad alrededor del 6 al 27% de los océanos de la Tierra actualmente. Probablemente, el agua líquida se encontraba de manera abundante en la superficie marciana, o bien, cerca de ella, por lo que pudieron existir ambientes de sistemas hidrotermales en general y también los producidos a raíz de impactos. (Osinski *et al.*, 2013; Tornabene *et al.*, 2013). Si bien la inferencia de que los sistemas hidrotermales debidos a vulcanismo pudieron ser un sitio común y funcionar como hábitats en la Tierra primitiva, los cráteres de impacto con sistemas hidrotermales asociados también pudieron ser usuales a través de la superficie terrestre y marciana, y con ello funcionar como nichos para la evolución química (Cockell y Lee, 2002; Kring, 2000).

Gracias a los análisis del Mars Science Laboratory Curiosity rover, que ha hecho recorridos por el cráter Gale, se ha analizado el registro mineralógico en esta zona. Las detecciones indican una amplia variedad de entidades tales como: plagioclasas, Fe-

forsterita, augita, ortopiroxeno, cuarzo, esmectita, pirita, magnetita y hematita. (Morrison *et al.*, 2018; Rampe *et al.*, 2017; Vaniman *et al.*, 2014). La magnetita también se ha encontrado en el cráter Gusev, así como en meteoritas de origen marciano (Morrison *et al.*, 2018).

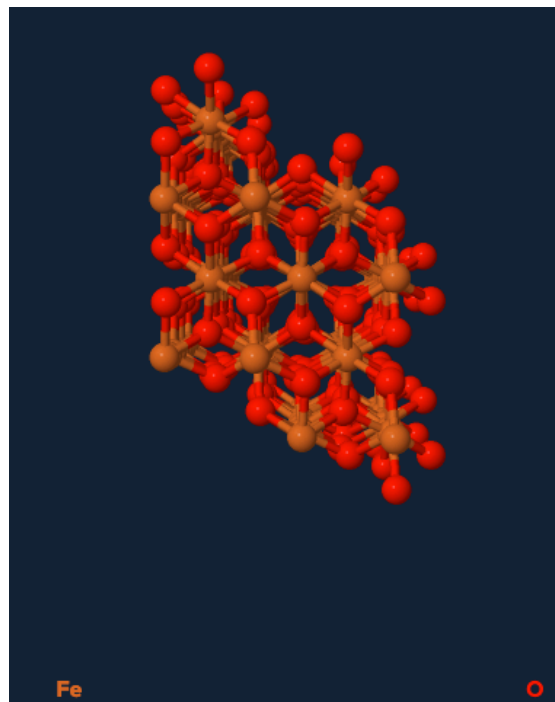
Si bien el origen de las arcillas y otros minerales es aún debatido, y que la evidencia observacional de actividad hidrotermal generada por impacto en Marte es escasa, en esta sección de la presente tesis se propone una simulación de este tipo de ambientes hidrotermales en la superficie marciana, utilizando dos tipos de óxidos de hierro: la magnetita y hematita.

La magnetita tiene como fórmula estructural  $[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4]$  y consiste en un arreglo de oxígeno empaquetado con iones de  $\text{Fe}^{2+}$  divalente en coordinación tetraédrica y iones  $\text{Fe}^{3+}$  trivalentes en coordinación octaédrica con oxígenos. Otra forma de ver la estructura es como láminas de hierro entre láminas de oxígeno empaquetados (Figura 20). Es un mineral opaco, negro-rojizo o negro-pardusco, con brillo metálico a submetálico. Es uno de los minerales más abundantes y se encuentra en una amplia variedad de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias (Barak y Nater, 2019).



**Figura 20.** Estructura de la magnetita. Tomado de (Barak y Nater, 2019).

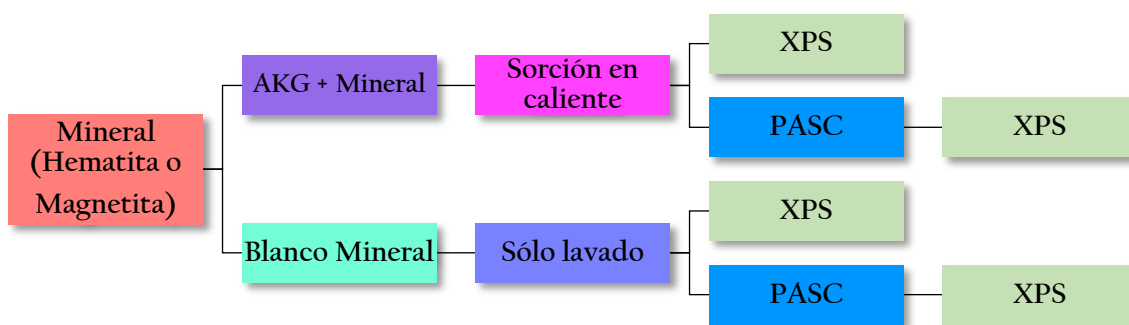
La hematita es un mineral de óxido de hierro, del grupo de los óxidos e hidróxidos, con fórmula estructural [ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]. Su estructura consiste esencialmente en un arreglo denso de los iones Fe<sup>3+</sup> en coordinación octaédrica con los átomos de oxígeno en empaquetamiento hexagonal. Puede describirse como un apilamiento de láminas de iones Fe<sup>3+</sup> coordinados octaédricamente entre 2 capas de oxígenos empaquetados cerrados (Figura 21). Estas láminas se unen fuertemente, por lo que sus enlaces son covalentes y la estructura es muy dura y densa. Tiene color rojizo y es un producto de la alteración de minerales portadores de hierro, como la magnetita, siderita y pirita, y se precipita en mares y lagos por procesos químicos u orgánicos. Su aparición puede atribuirse (aunque no de manera limitada) al intemperismo intenso en entornos normales y oxidantes (Barak y Nater, 2019).



**Figura 21.** Estructura de la hematita. Tomado de (Barak y Nater, 2019).

### 3.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

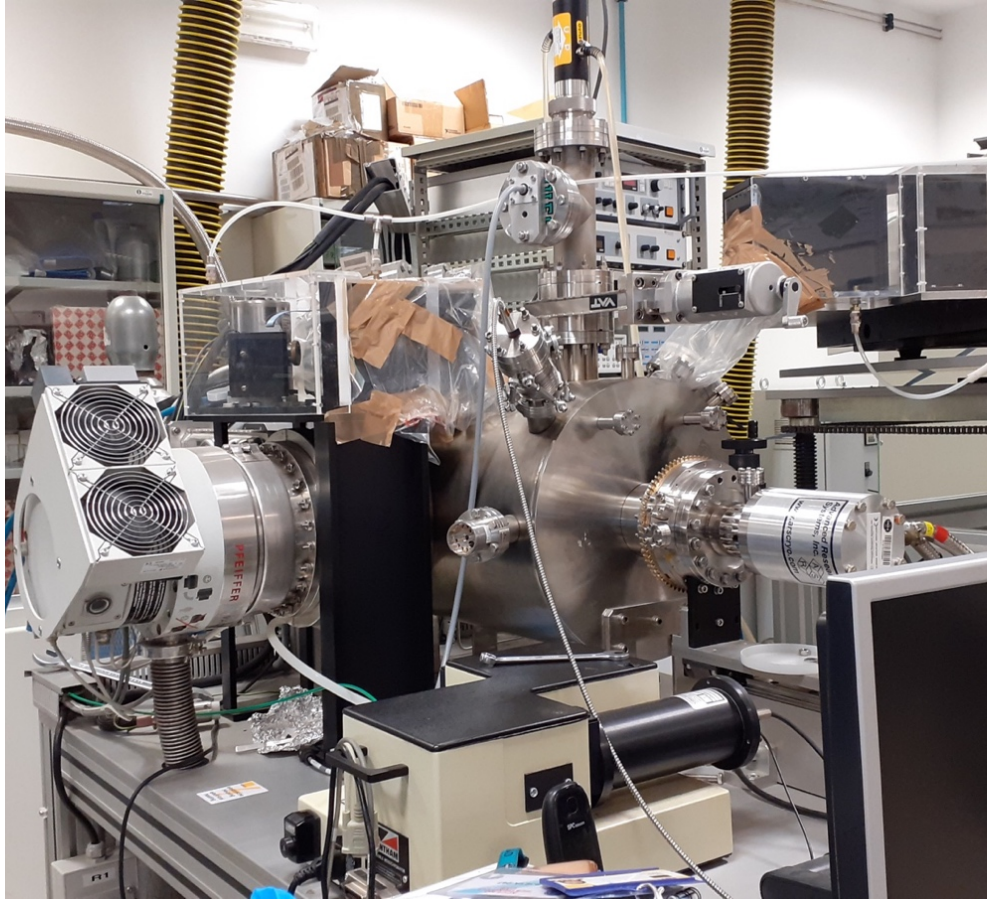
Los minerales utilizados (hematita y magnetita) provienen del cerro del Mercado, Durango, México. Los minerales fueron lavados inicialmente con el procedimiento mencionado en el capítulo anterior. Para limpiar de nueva cuenta la muestra entre cada análisis, se utilizaron 10 mL de una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M que se pusieron en contacto con el mineral por 2 intervalos de 30 minutos, para después enjuagar con agua MiliQ y secar con aire comprimido. Las primeras pruebas de análisis se dedicaron a la caracterización de ambas superficies minerales, para posteriormente realizar ensayos con ambos minerales sometiéndolos a un tiempo fijo de contacto para todas las muestras (5 h) con 10 mL de disolución de AKG  $1 \times 10^{-3}$  M a 50 y 90 °C. Una vez cumplido el tiempo de contacto, se analizó mediante la técnica de XPS (espectroscopía de fotoemisión de rayos-X). Además, se realizó el mismo procedimiento para introducir las muestras en la cámara de simulación de superficies y atmósferas planetarias (PASC, por sus siglas en inglés), para ser expuestas a condiciones de simulación de la atmósfera de Marte, es decir, se irradiaron con una fuente UV (intervalo 00-500 nm) en una atmósfera de 7 mbar de  $\text{CO}_2$ , por un tiempo de 5 h. Estos experimentos se llevaron a cabo tanto en el Laboratorio de Química Prebiótica, como en el Laboratorio para Simulación de la Evolución de Ambientes Interestelares y Planetarios (LSEAIP) del Centro de Astrobiología (CAB-INTA), en Madrid, España, como parte de una breve estancia doctoral. En la Figura 22 se resume un pequeño diagrama de flujo de la metodología utilizada en este capítulo.



**Figura 22.** Diagrama de flujo de la metodología utilizada en este capítulo.

#### 2.4.1. Cámara de simulación de atmósferas y superficies planetarias (PASC).

Este equipo es una cámara de ultra alto vacío para simulación de ambientes de cuerpos planetarios (Figura 23), ya que puede reproducir composiciones atmosféricas temperaturas y radiación en superficie. El intervalo de presión de la cámara va desde los 7 mbar a  $5 \times 10^{-9}$  mbar, donde se pueden ajustar las presiones parciales de los gases necesarios para las composiciones atmosféricas deseadas. El intervalo de temperatura de la muestra puede ir de  $-269$  °C a  $52$  °C y su regulación es mediante criostato, un sistema de enfriamiento de helio comercial. Los tamaños de las muestras pueden ir de los 5 a los 35 mm de diámetro y la fuente de irradiación consiste en una lámpara UV de deuterio (200-500 nm) (Mateo-Martí, 2014).



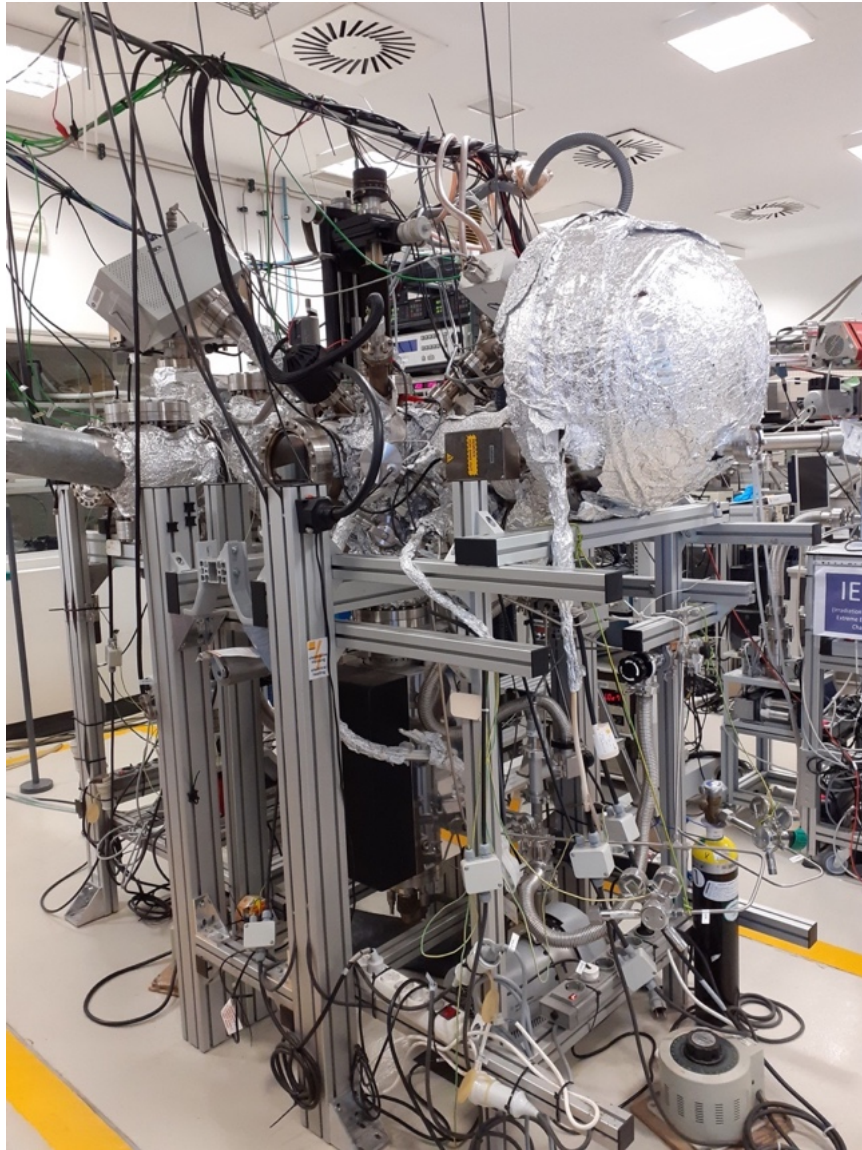
**Figura 23.** Cámara de simulación de atmósferas y superficies planetarias (PASC) (Fotografía por Ramírez-Vázquez L, 2019).

#### **2.4.2. Técnicas analíticas para la obtención de resultados: XPS**

Se utilizó la técnica de espectroscopía de fotoemisión de rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés) la cual sirve para el análisis de la composición química de la superficie en estudio. Lo anterior se lleva a cabo mediante la irradiación de un sólido al vacío, con rayos-X monoenergéticos y se analiza la energía de los fotoelectrones emitidos. El espectro obtenido es un gráfico de los electrones detectados por intervalo de energía vs su energía cinética, y cada elemento tiene un espectro único. Los electrones analizados provienen de algunas pocas capas atómicas superiores de la superficie. El equipo de XPS utilizado para el análisis experimental de esta sección (Figura 24) consistió en una cámara de ultra alto vacío, equipada con un analizador hemisférico de electrones, utilizando una fuente de rayos-X de Al  $K\alpha$  (1486.6 eV), con apertura de 7 mm x 20 mm. La presión base de la



cámara se mantuvo en intervalos de  $1 \times 10^{-8}$  y  $1 \times 10^{-9}$  mbar. Los análisis se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Una vez obtenidos los espectros, se eliminó el fondo y se realizaron las deconvoluciones correspondientes en diferentes componentes, haciendo ajustes utilizando el software XPS Fitt y CASA XPS.



**Figura 24.** Equipo de espectroscopía de fotoemisión de rayos-X, Laboratorio de Simulación Planetaria (LSEAIP) CAB-INTA (Fotografía por Ramírez-Vázquez L, 2019).

## 2.5. RESULTADOS

### 2.5.1. Magnetita

#### *Efecto de la radiación UV*

Antes de comenzar los experimentos de sorción con AKG, se analizó la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) limpia, por medio de la técnica de XPS, para así conocer y caracterizar su composición química en superficie. También se revisó el espectro después de ser irradiado dentro de la cámara de simulación PASC. Los resultados obtenidos arrojaron los datos que se muestran en la Tabla 10. La columna de especies asignadas corresponde a las especies químicas presentes en la muestra, estos datos se obtienen a partir de la comparación de la energía de enlace (EE) obtenida en los espectros con las ya reportadas en la literatura.

**Tabla 10.** Resultados comparativos de los elementos químicos representativos de la magnetita (Fe y O) además del carbono, con la muestra blanco y después de ser irradiada 5h con UV en PASC.

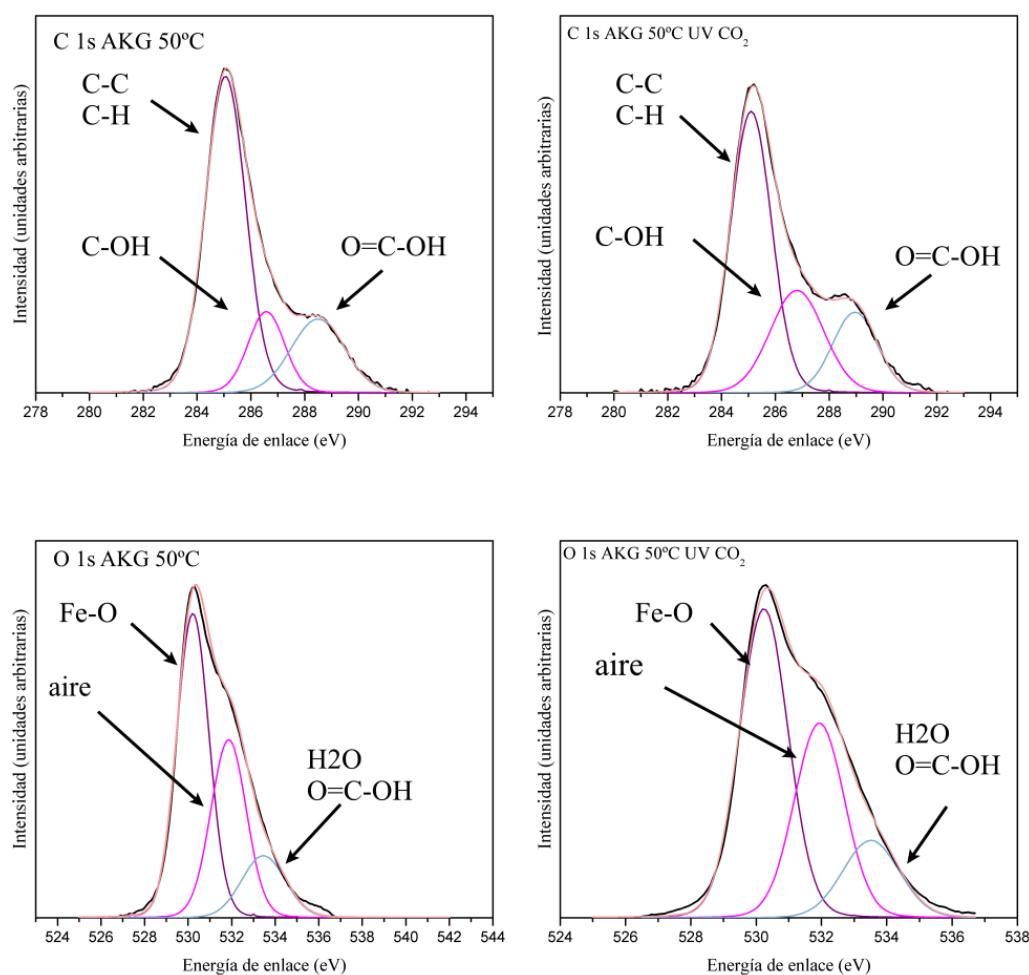
Elemento	Magnetita blanco		Magnetita blanco UV $\text{CO}_2$		Especies asignadas
	EE (eV)	%	EE (eV)	%	
Fe $2p_{3/2}$	710.3	44	710.3	41	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
	711.6	38	711.6	42	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	713.4	18	713.4	17	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{FeOOH}$
Área total	16185		16597		
C 1s	284.8	58	284.9	70	C-C, C-H
	286.6	25	286.6	18	C-OH
	288.7	17	288.8	12	O-C-OH
Área total	4757		4162		
O 1s	530.2	52	530.2	53	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	531.8	32	531.8	33	Aire/ $\text{FeOOH}$ / $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
	530.0	16	533.3	14	$\text{H}_2\text{O}$
Área total	31262		30717		

Los resultados de esta tabla indican que la magnetita no sufre cambios remarcables después de estar sometida a un tiempo de irradiación de 5h en condiciones UV y

atmósfera de CO<sub>2</sub>, ya que los picos detectados en ambos casos son relativamente iguales. Aparece una posible especie que contiene el ion sulfato, lo cual puede atribuirse a la limpieza del mineral, que como se explicó con anterioridad, se hace con una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

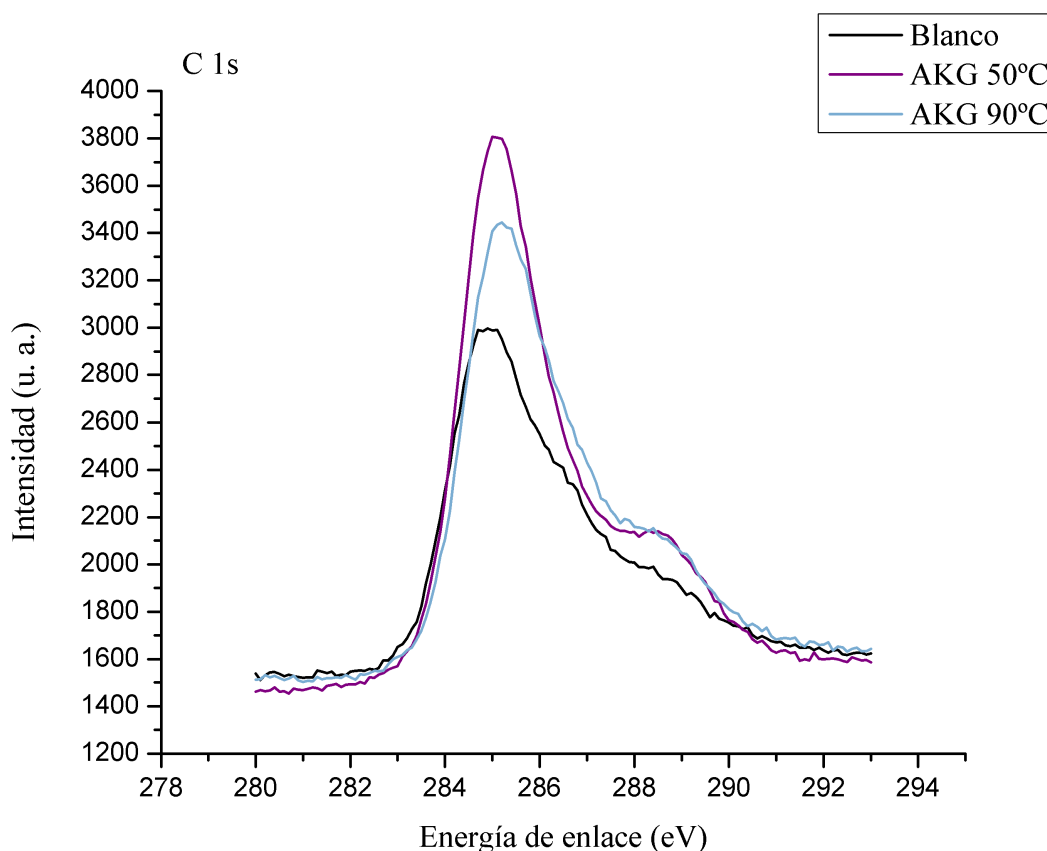
### *Interacción entre la magnetita y el ácido $\alpha$ -cetoglutárico*

Este análisis también se llevó a cabo observando los cambios entre la interacción magnetita-AKG sin irradiar y el sistema irradiado, como se mencionó anteriormente, el mineral se dejó en contacto con el AKG (1x10<sup>-3</sup> M) a dos distintas temperaturas (50 y 90°C).



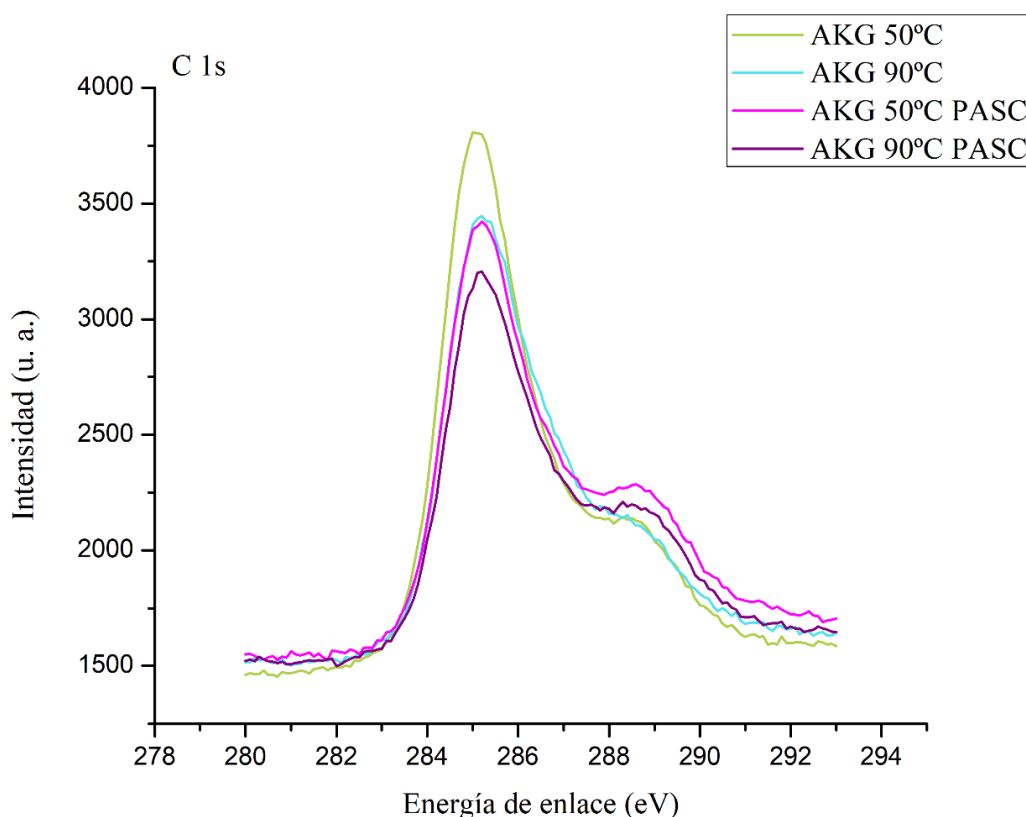
**Figura 25.** Espectros XPS de C 1s y O 1s de la sorción AKG sobre magnetita. La línea negra representa el valor experimental obtenido, la línea rosa clara el resultado ajustado y las líneas de colores (morado, magenta y azul) son las componentes individuales que resultan en dicho ajuste.

En este apartado, cobró especial atención el análisis de la región del carbono, ya que así se pudo conocer si hubo una interacción superficial entre el mineral y el orgánico. En la figura 26 se observan las especies que contribuyen en la región del C 1s a la temperatura de 50°C. Para el caso del C, se observan los picos de 285.1 correspondiente a especies químicas C-C, C-H; 286.6 a C-OH y 288.5 a enlaces carboxilo. No hay formación o desaparición de componentes en el C ni en el O, sólo hay algunos cambios en las proporciones, que pueden ser indicio de un pequeño grado de descomposición de la molécula.



**Figura 26.** Espectros XPS comparativos entre la magnetita blanco y con sorción de AKG a las dos diferentes temperaturas.

A través de los espectros se pudo confirmar la favorable sorción del ácido  $\alpha$ -cetoglutarico sobre la superficie de la magnetita (véase Figura 25), pues respecto al blanco, el área en la región de C aumentó notablemente, sobre todo a la temperatura de 50°C. También se observa un alza en la contribución de la región correspondiente (288.6 eV) a la especie carboxilo (O=C-OH). De los 4 experimentos realizados, a partir de los resultados se puede advertir que la interacción AKG con magnetita a la temperatura de 50 °C (sin irradiar) es más eficiente para la sorción sobre la superficie del mineral. También se observa que bajo las condiciones de irradiación UV en atmósfera de CO<sub>2</sub>, ocurre una disminución en la intensidad de la señal (Figura 27), por lo que puede existir una descomposición parcial o desorción de la molécula de estudio debida a la radiación UV. Los resultados completos se presentan en la Tabla 11. El comportamiento de las especies químicas presentes a la temperatura de interacción de 90°C fue muy similar al de 50°C.



**Figura 27.** Espectro comparativo XPS de la región del C 1s para todas las interacciones magnetita-AKG (ambas temperaturas, irradiado y sin irradiar).

**Tabla 11.** Resultados generales del análisis a través de XPS para las diferentes interacciones del AKG con la magnetita.

Elemento	Mag-AKG 50°C		Mag-AKG 90°C		Mag-AKG 50°C UV CO <sub>2</sub>		Mag-AKG 90°C UV CO <sub>2</sub>		Especie
	EE (eV)	%	EE (eV)	%	EE (eV)	%	EE (eV)	%	
Fe 2p	710.2	39	710.3	45	710.2	37	710.3	45	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	711.5	40	711.7	35	711.6	45	711.7	36	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	713.5	21	713.5	20	713.5	18	713.5	19	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeOOH
Área total	15229		16287		15507		16283		
C 1s	285.1	65	285.1	55	285.1	56	285.1	55	C-C C-H
	286.6	15	286.5	27	286.8	27	286.6	20	C-OH
	288.5	20	288.6	18	288.8	17	288.6	25	O=C-OH
Área total	6582		5919		5748		5412		
O 1s	530.2	51	530.2	53	530.2	52	530.2	54	Fe-O
	531.9	34	531.9	30	531.9	33	532.0	14	CO aire/ Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeOOH
	533.5	15	533.6	17	533.5	15	533.6	32	-COOH H-O-H
Área total	28605		31017		3199		31780		

### 3.1.1. Hematita

#### *Efecto de la radiación UV*

En el caso de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la muestra que se utilizó era muy porosa y por lo tanto, muy higroscópica. Lo anterior significó que la muestra fuera difícil de analizar en la cámara de XPS, pues fue complicado obtener las presiones de ultra alto vacío necesarias para el encendido y funcionamiento de la técnica de XPS, se optó por medidas de corta duración y las resoluciones de los espectros no fueron tan buenas como en el caso de la magnetita. Se comenzó también por analizar cambios químicos en la superficie de la hematita tras su exposición a condiciones de radiación UV y atmósfera de  $\text{CO}_2$ . La Tabla 12 reúne los resultados de este análisis.

**Tabla 12.** Resultados comparativos de los elementos químicos representativos de la hematita (Fe y O) además del carbono, con la muestra blanco y después de ser irradiada 5h con UV en atmósfera de  $\text{CO}_2$  en PASC.

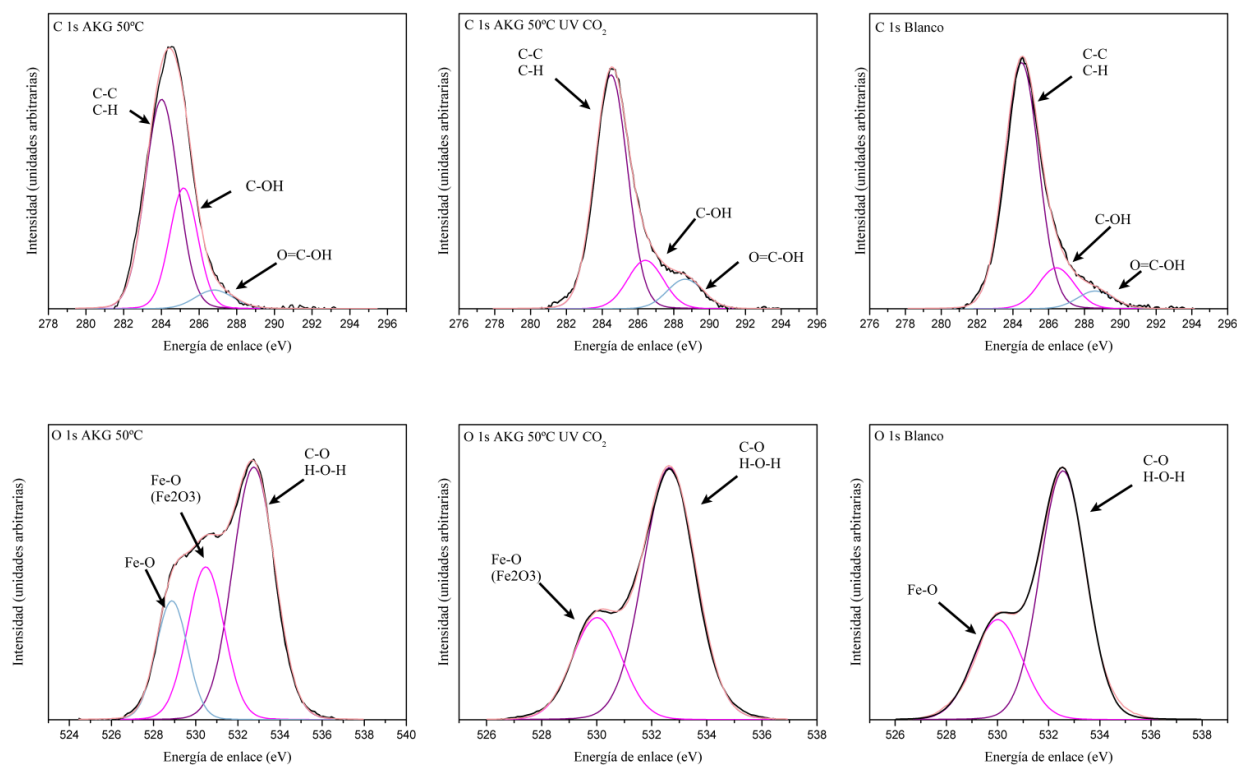
Elemento	Muestra Blanco Hematita		Muestra Hematita UV $\text{CO}_2$		Especie
	EE (eV)	%	EE (eV)	%	
Fe 2p <sub>3/2</sub>	709.8	36	709.4	53	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_3\text{O}_4$
	711.5	50	710.8	21	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	713.3	14	712.8	26	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Área total	10702		12616		
C 1s	284.4	80	284.4	70	C-C, C-H
	286.5	14	286.3	20	C-OH
	288.6	6	288.2	10	O=C-OH
Área total	6400		6165		
O 1s	532.5	70	532.5	62	C-O
	530.0	30	529.8	38	Fe-O
Área total	51957		47976		

En este caso, tampoco se observa un cambio drástico o aparición de nuevas componentes en los espectros estudiados, lo que implica que no hay producción de nuevas especies en la superficie después de la irradiación del mineral. Se ha publicado que, por ejemplo, en minerales como la pirita, este cambio sí se presenta, produciéndose

sulfatos de hierro (Galvez-Martinez y Mateo-Marti, 2018), esto significa que es un mineral más reactivo por efecto de la irradiación UV que la hematita y la magnetita.

### *Interacción entre la hematita y el ácido $\alpha$ -cetoglutarico*

En la muestra blanco (Tabla 12), se identifica una contribución de contaminación orgánica (región C 1s). Para las muestras que se sometieron a contacto con la disolución de AKG, las áreas totales de la región C 1s aumentaron. Para la interacción a temperatura de 50°C, el área total en la región de C 1s fue 9552 y a la temperatura de 90°C fue un poco menor (9012). Lo anterior podría significar que en ambas temperaturas hubo sorción de la molécula. En la Figura 28 se presentan las contribuciones correspondientes a las regiones del C 1s y el O 1s de la hematita a esta temperatura, tanto sin irradiar, como irradiada. En la Tabla 13, se presentan los resultados globales.



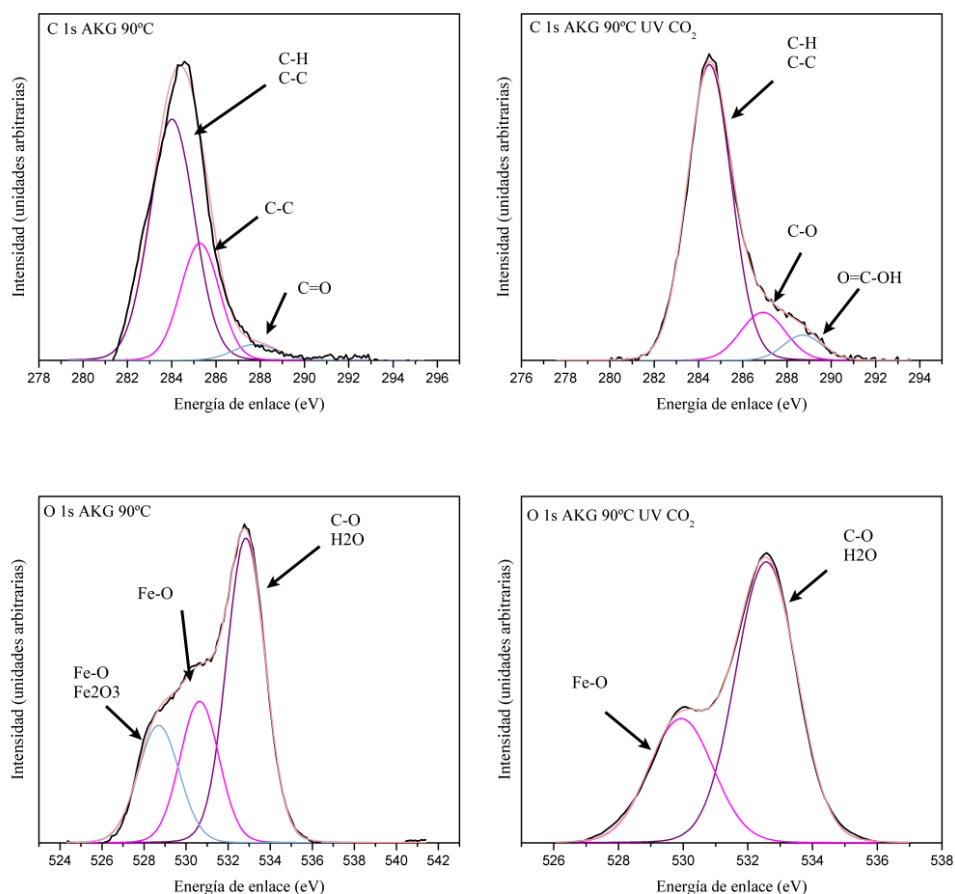
**Figura 28.** Espectros XPS del análisis de los experimentos de la interacción hematita-AKG a 50°C. A la derecha se encuentran la región C 1s y O 1s de la sorción sin irradiar, al centro la sorción irradiada, y a la izquierda el blanco.



**Tabla 13.** Resultados generales del análisis a través de XPS para las diferentes interacciones del AKG con la hematita.

Elemento	Hem-AKG 50°C		Hem-AKG 90°C		Hem-AKG 50°C UV CO <sub>2</sub>		Hem-AKG 90°C UV CO <sub>2</sub>		Especie
	EE (eV)	%	EE (eV)	%	EE (eV)	%	EE (eV)	%	
Fe 2p	709.4	44	709.0	45	709.6	30	709.3	27	Fe-O Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	710.9	38	710.8	39	710.9	51	710.7	53	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	712.7	18	712.6	16	713.0	19	712.8	20	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeOOH
Área total	10872		9992		9199		11369		
C 1s	284.0	63	284.0	67	284.5	73	284.5	81	C-C C-H
	285.2	31	285.3	28	286.4	17	286.9	13	C-OH
	286.8	6	287.8	5	288.6	10	288.7	6	O=C-OH
Área total	9552		9012		6102		5270		
O 1s	528.9	21	528.7	22	530.0	72	530.0	68	Fe-O
	530.5	28	530.6	25	532.6	28	532.5	32	CO aire/ Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeOOH
	532.7	51	532.8	53					-COOH H-O-H
Área total	38626		41333		51590		51327		

Es notorio un cambio en las contribuciones del carbono y del oxígeno después de la sorción de la molécula, respecto al blanco. En el caso del C, hay una nueva componente C-O, además de la característica energía de 284.5, por lo tanto, este aporte es debido a la sorción molecular. En el caso del oxígeno, aparece una nueva componente que también se encuentra en la región de los óxidos metálicos, esto puede deberse a reacciones de óxido-reducción entre las especies de óxido de hierro. Después de la irradiación de la muestra, las especies vuelven a ser prácticamente iguales a las del blanco, lo que significa una posible descomposición del AKG en la superficie. Para el caso de la interacción a 90°C, también se presentan algunos cambios en las especies químicas respecto al blanco, como se muestra en la Figura 29.

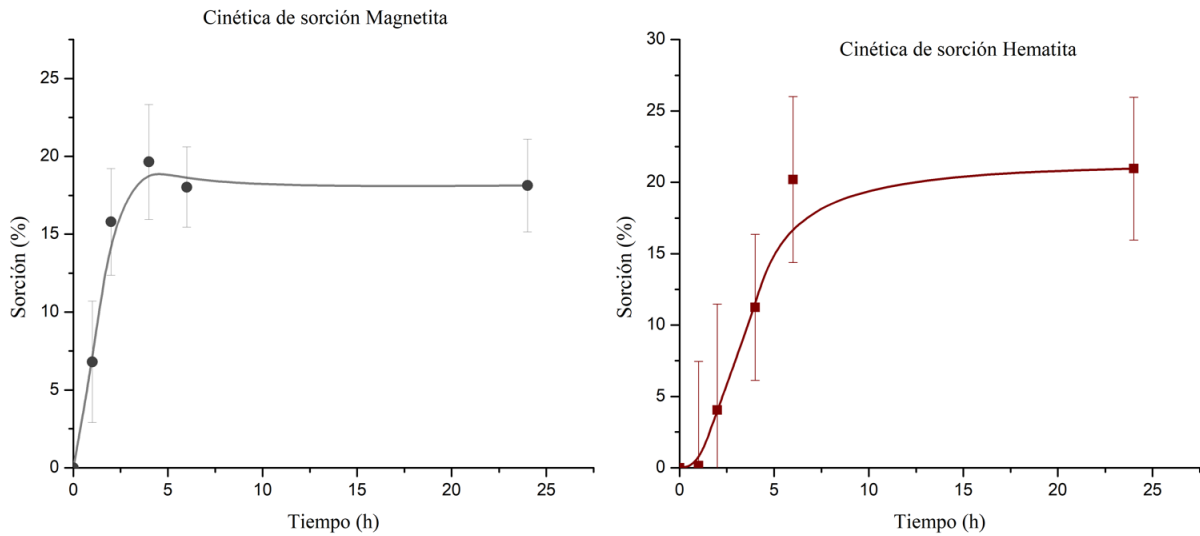


**Figura 29.** Espectros XPS de las muestras del sistema heterogéneo hematita-AKG a 90°C antes y después de la irradiación UV

## 2.6. DISCUSIONES Y CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

Los resultados obtenidos en este capítulo señalan que la interacción entre el ácido  $\alpha$ -cetoglutarico en la superficie de la magnetita y la hematita es posible. La hematita tiene capacidad de adsorber sustancias orgánicas, como la poliacrilamida y también sulfatos. La magnetita y la hematita son buenos catalizadores: se usan, por ejemplo, para la descomposición del peróxido de hidrógeno (Castaño y Arroyave, 1998). Las nanopartículas de magnetita se utilizan en ciencias de la salud como portadores de fármacos en terapias de daño celular tumoral, por ello también se conoce su potencial como agente de adsorción de moléculas orgánicas (Lesiak *et al.*, 2019).

Adicionalmente a los experimentos que fueron realizados en el Centro de Astrobiología (CAB-INTA), se hicieron también cinéticas de sorción (Figura 30) a temperatura ambiente del AKG a temperatura ambiente, usando un tamaño de partícula  $\sim 0.125 \mu\text{m}$  y la misma metodología de las sorciones del capítulo anterior. Ambos minerales, presentaron una sorción similar, alcanzando el máximo a las 6h (20%).



**Figura 30.** Sorción de AKG sobre magnetita y hematita.

El objetivo de este capítulo fue el estudio de la estabilidad del ácido  $\alpha$ -cetoglutárico en un sistema hidrotermal generado por impacto en la superficie marciana.

Para la asignación de las especies químicas en cada espectro, se recurrió a la literatura (Chowdhury, *et al.* 2012; Descostes, Mercier, *et al.* 2000; Galvez-Martinez y Mateo-Marti, 2018; Grosvenor, *et al.*, 2004; Junta-Rosso y Hochella, 1996; Moreira, *et al.*, 2017; Rakovan, Becker, y Hochella, 1999). Respecto al análisis por componentes de los espectros, en especial en la región del carbono, se esperaba encontrar formas de carbono unido a oxígeno, como grupo carbonilo (C=O), hidroxilo (C-OH) y carboxilo (O=C-OH) que pudieran indicar adsorción de oxígeno.

En cuanto a la región del oxígeno, se podría ver también este tipo de especies, además de algunas especies oxidadas del Fe. En ambas muestras blanco se pudo detectar una contribución de carbono debido a contaminación (véase Tabla 10 y 12), pese a la previa limpieza de los minerales. Esta contaminación contenía especies químicas también presentes en las muestras de adsorción con AKG, sin embargo, después de que los minerales fueron puestos en contacto con la molécula de AKG, los porcentajes de las especies como C-OH y COOH y áreas de pico aumentaron, dando indicio de la presencia en superficie de estas especies provenientes del AKG. Los enlaces C-OH, que en general, fueron más abundantes que los carboxilos, pueden deberse también a una posible descomposición de éstos últimos por radiación UV. Esto significa que este tipo de radiación, que es menos energética que la radiación gamma empleada en el capítulo anterior, también podría alterar la estructura de la molécula de AKG. A la par de este efecto, puede ocurrir también otro debido a la superficie mineral de la hematita y de la magnetita, ya que se ha demostrado en diversos estudios de simulación de sistemas hidrotermales, que estos minerales fungen como catalizadores de reacciones de moléculas orgánicas como aminoácidos y ácidos carboxílicos (Andersson y Holm, 2000; Bell, *et al.*, 1994; McCollom, 2013). Según los resultados obtenidos en este capítulo, tanto la magnetita como la hematita actúan como catalizadores, sin embargo, el efecto es mucho más notorio en la hematita. Con lo anterior puede sugerirse que la existencia del ácido  $\alpha$ -cetoglutárico en un ambiente extraterrestre, en este caso un sistema hidrotermal en Marte, no resulta del todo viable, pues algunos de los minerales abundantes en la superficie marciana aunados a las condiciones atmosféricas y radiación, propiciarían la

descomposición de la molécula; no obstante, es posible que se obtengan productos importantes de la misma, por lo que la relevancia de esta molécula en ambientes extraterrestres no se descarta.

## CAPÍTULO VI.

### DISCUSIONES Y CONCLUSIONES GENERALES SOBRE LA ESTABILIDAD DEL AKG EN MEDIOS TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES

#### ¿POR QUÉ ES RELEVANTE EL ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DEL ÁCIDO $\alpha$ -CETOGLUTÁRICO?

En trabajos previos de química de radiaciones relacionados con la química prebiótica, se han analizado diversidad de compuestos químicos como bases nitrogenadas, formaldehído, ácido cianhídrico y ácidos carboxílicos. Estos últimos resultan particularmente interesantes debido a que la radiólisis en disolución acuosa produce (entre otras moléculas) otros ácidos carboxílicos distintos al que se estudia (Negrón-Mendoza, 1980). La radiólisis de ácidos carboxílicos propicia su interconversión abiótica en productos relacionados con el ciclo de Krebs (Figura 31). Este ciclo representa una serie de reacciones bioquímicas donde se oxida el acetato a  $\text{CO}_2$  y se produce energía para los organismos vivos aerobios.

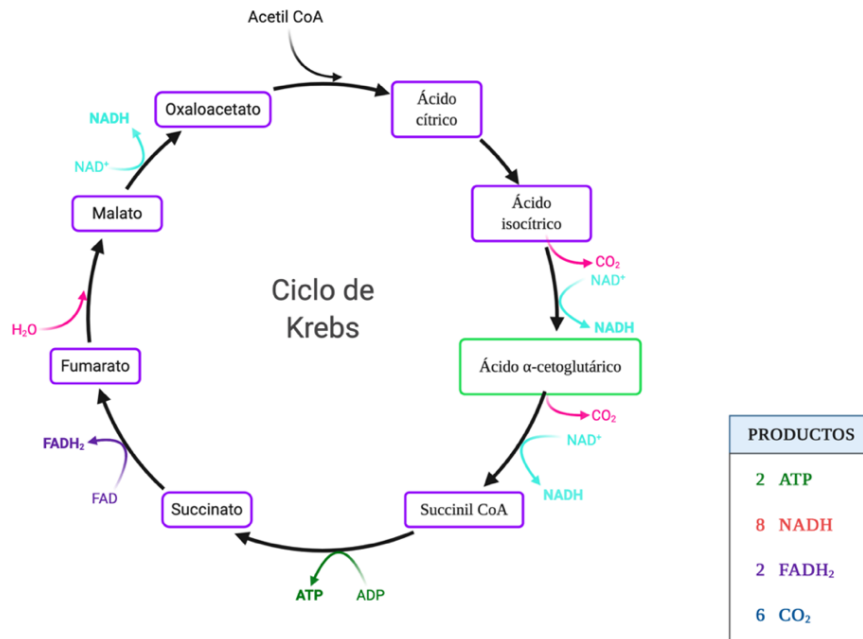
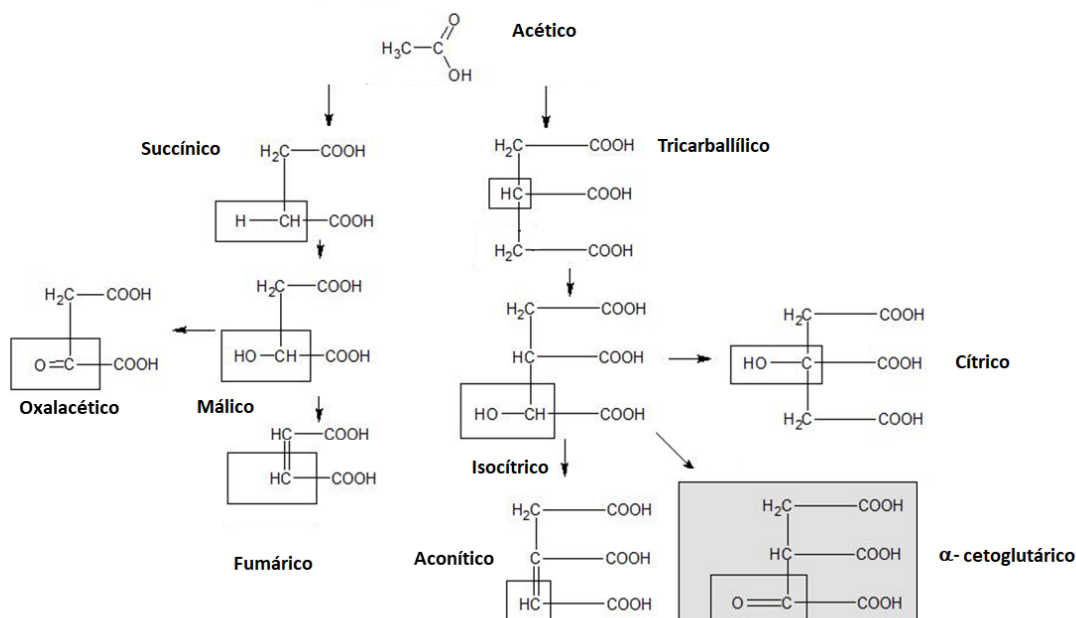


Figura 31. Reacciones del ciclo del ácido cítrico.

Por ejemplo, en el trabajo de Negrón-Mendoza (1980), a partir de la radiólisis del ácido acético se produce una variedad de moléculas (Figura 32), de las cuales, varias de ellas son moléculas miembros en este ciclo, sin embargo, los  $\alpha$ -cetoácidos que también son partícipes, no se encontraron entre los productos de radiólisis.

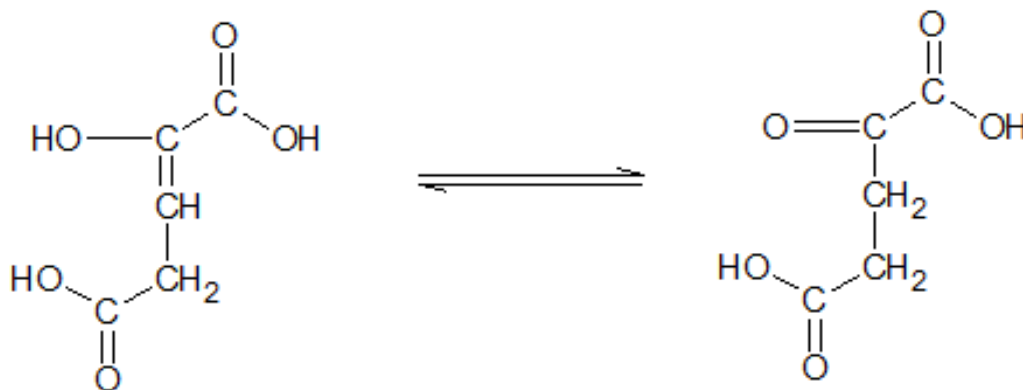


**Figura 32.** Productos de radiólisis del ácido acético (Negrón-Mendoza, 1980). No se detectó el AKG.

Además, se irradiaron el ácido málico, cítrico e isocítrico, con el fin de encontrar los cetoácidos correspondientes, y solamente se observó la presencia de ácido oxalacético (derivado del ácido málico) en pequeñas cantidades. Estos resultados, en conjunto con más experimentos ya publicados y mencionados en la sección de discusiones del Capítulo II, dan la pauta para investigar más a fondo la estabilidad de este tipo de moléculas, en especial el AKG.

Al inicio del presente trabajo de tesis, se realizaron pruebas en cromatografía de gases para seguir la estabilidad del AKG, sin embargo, aunque se observaron resultados concluyentes, fue difícil analizar a este compuesto mediante esta técnica debido al tautomerismo ceto-enol que presenta la molécula en disolución acuosa. Se le llama tautómeros a aquellos isómeros que difieren en el acomodo de enlaces dobles y sencillos,

es decir, el tautomerismo describe la interconversión de dos estructuras isoméricas que difieren en la localización de un átomo de hidrógeno y se requiere un cambio en la clase de los enlaces entre al menos otros dos átomos en las estructuras.



**Figura 33.** Equilibrio ceto-enol del ácido  $\alpha$ -cetoglutarico. Forma enol a la izquierda y ceto a la derecha.

Es decir, para un compuesto relativamente puro (como por ejemplo el reactivo de ácido  $\alpha$ -cetoglutarico), se podrán observar dos especies al analizarlo, sin embargo, abundará la forma ceto que la forma enol (Figura 33). Lo anterior se explica por la estabilidad de ambas especies: la combinación de un enlace doble C=C y un enlace sencillo O-H es un poco menos estable que la combinación de un enlace doble C=O y un enlace sencillo C-H. Incluso si el enlace O-H del enol es más fuerte que el enlace C-H en la cetona, el enlace C=O de la cetona es mucho más estable que el enlace C=C del enol. Se debe tener en cuenta que la enolización es una transferencia de protones que ocurre todo el tiempo, incluso si no es posible detectar la mínima proporción del enol (Clayden et al., 2009).

A raíz de lo anterior se hizo una búsqueda en la literatura para el análisis de este compuesto tomando en cuenta factores viables para la realización en el Laboratorio de Evolución Química. Finalmente se encontró la metodología adecuada (Montenegro *et al.*, 2011) para el estudio de la molécula con mayor sensibilidad y especificidad (véase Capítulo II sección 2.2.5). Es probable que el tautomerismo inherente a esta molécula haya dificultado la detección del AKG en trabajos previos, no obstante, los resultados de esta tesis indican que el AKG se descompone fácilmente en presencia de radiación ionizante y con ello se explica su ausencia en otras reacciones de radiólisis.

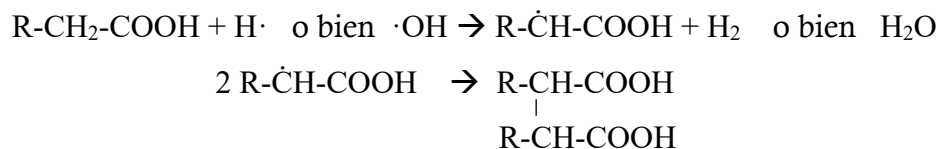


## La radiación ionizante como fuente de energía

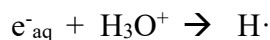
Como ya se mencionó en la introducción del Capítulo II, la radiación ionizante pudo haber tenido una participación importante en los procesos químicos que se llevaron a cabo en la etapa de la evolución química. El AKG en disolución acuosa es inestable ante campos de radiación ionizante mayores a 5 kGy. El sistema propuesto para simular es un sistema hidrotermal en un cráter de impacto, donde en caso de existir alguna fuente de radiación ionizante local o externa, la radiación interactuaría principalmente con las moléculas de agua en el medio. Al irradiar disoluciones acuosas diluidas generalmente toda la energía que se absorbe se deposita en las moléculas de agua y los cambios químicos generados son indirectos, es decir, son a partir de los productos moleculares y radicales provenientes de la radiólisis del agua (Spinks y Woods, 1990):



Si se trata de ácidos carboxílicos en solución acuosa, la reacción más importante es la dimerización:



El pH natural de las disoluciones que se utilizaron en este trabajo, fue un pH ácido; esto implica que el  $\text{e}^-_{\text{aq}}$  producido por la radiólisis del agua, se convierte en el radical  $\text{H}\cdot$ , mediante la reacción con  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



A pH bajo (2-3), es común encontrar a los cetoácidos en su forma no disociada (Cooper *et al.*, 1983), por lo tanto, reaccionan fácilmente con los productos radiolíticos del agua. Los resultados obtenidos indican que el principal producto de radiólisis es el ácido succínico, observando que su formación es dependiente de la dosis y que además muestra susceptibilidad a la radiación, como lo muestra la Figura 17 (a), pues después de

llegar al punto de formación máxima, su presencia disminuye, compitiendo por los productos radiolíticos del agua.

En el tercer capítulo de este trabajo, a pesar de que la metodología fue distinta a la del capítulo II, se observaron resultados similares en el comportamiento del AKG simulando un medio extraterrestre. Los sistemas heterogéneos utilizados: hematita-AKG y magnetita-AKG, al ser sometidos a condiciones de simulación de la superficie marciana, demuestran que la estabilidad de la molécula se ve comprometida. En la cámara de simulación (PASC) utilizada para estos experimentos se utilizó radiación UV y es probable que este tipo de radiación también afecte la estabilidad del AKG, a la par que los minerales también pueden promover su descomposición.

En cuanto a la irradiación en presencia de minerales, se ha publicado que los minerales naturales pueden mostrar evidencia de daños por radiación, los cuales incluso pueden alcanzar amorfización completa, lo que favorece la disolución mineral. Las arcillas tienen un papel importante en procesos geológicos y ambientales, ya que son componentes ubicuos de suelos, sedimentos y rocas alteradas por hidrotermalismo. Tienen una amplia área de superficie específica, que promueve interacciones eficientes con fluidos (geológicos o ambientales) y algunos tipos de arcillas tienen alta sensibilidad a la radiación de fondo ambiental (Allard *et al.*, 2012). En otros estudios (Corbett, Burson, y Young, 1963), se ha encontrado que a dosis grandes de radiación puede verse una disminución en la cristalinidad de la kaolinita a dosis de 100 kGy, pero en otras arcillas no se han visto influencias o no han tenido cambios estructurales debido a la radiación (2 MGy) (Negrón-Mendoza *et al.*, 2002; Plötze *et al.*, 2003). La interacción de la radiación es distinta cuando se añade una superficie sólida al sistema acuoso: los sólidos, en este caso las superficies minerales, son capaces de almacenar energía y liberarla en diversas formas. Es posible que exista transferencia de energía del sólido al adsorbato. También es probable que la energía depositada en el sólido por radiación ionizante pase a formas menores de energía antes de transferirse a un reactivo adsorbido interfacialmente (Ramos-Bernal y Negrón-Mendoza, 2000). Lo anterior podría ser una aproximación sobre el efecto protector que se observó con la pirita, la montmorillonita y la zeolita en sistema heterogéneo con la disolución de AKG al someterse a un campo

de radiación ionizante, ya que aumentó la estabilidad de la molécula en comparación con el sistema homogéneo (solamente la disolución acuosa), posiblemente por una disminución en la producción de especies radicales en los sistemas mineral-AKG.

A partir de los resultados obtenidos, la síntesis abiótica de los cetoácidos, entre ellos el AKG, puede parecer difícil debido a su reactividad química. Recientemente se han detectado este tipo de compuestos en condritas carbonosas como parte de otros ácidos como los ácidos hidroxicarboxílicos y ácidos tricarboxílicos, lo cual sugiere una fuente prebiótica externa de estos compuestos (Cooper *et al.*, 2011), considerando que la Tierra primitiva pudo recibir moléculas orgánicas necesarias para la evolución química, a través de fuentes exógenas, como el posible bombardeo de cometas, asteroides o sus fragmentos, ocurrido entre hace 4.5 y 3.8 Ga.

## **IMPORTANCIA DE LOS SISTEMAS HIDROTERMALES GENERADOS POR IMPACTO EN EVOLUCIÓN QUÍMICA**

Los eventos de impacto son fenómenos universales en las superficies planetarias sólidas, por lo que las estructuras de impacto tienen implicaciones importantes en la astrobiología y en la evolución química.

Si tomamos en cuenta a los impactos desde el punto de vista biológico, es decir, más allá de la etapa de la evolución química, representan un riesgo para los ecosistemas, pues la intensidad de la energía que se libera puede ser de mayor intensidad que otros procesos que también implican disturbios (y posterior recuperación) como el vulcanismo, las glaciaciones, las tormentas, entre otros. Las altas temperaturas que se alcanzan al generarse un cráter de impacto pueden volatilizar compuestos importantes como los macronutrientes (Cockell, Osinski, y Lee, 2003). Los impactos de gran escala pueden alterar el ambiente global, generando polvo estratosférico, reducción de ozono, lluvia ácida, entre otros. Estos fenómenos pueden causar un desbalance en la evolución biológica, como lo muestran los registros fósiles en los cronohorizontes que demuestran extinciones. Este tipo de eventos son raros, pero tienen probabilidad de ocurrir, en

cambio los impactos que resultan en alteraciones locales son más frecuentes (Cockell y Lee, 2002).

Un ejemplo particular de estos eventos ocurrió en la actual zona de territorio mexicano y aunque sólo se tiene registro de un cráter de impacto con características hidrotermales en México, no es cualquier cráter; es el cráter de Chicxulub. Esta formación geológica se formó hace alrededor de 66 Ma y es el único cráter de impacto que a la fecha posee un anillo bien preservado y es una de las estructuras de impacto más grandes de la Tierra. Ocurrió en un ambiente marino, aunque las estimaciones de la profundidad del agua pre-impacto son variadas (Osinski *et al.*, 2020). Muchos de los cráteres de impacto terrestres muestran evidencia de actividad hidrotermal mediante alteraciones y rellenos de fracturas en espacios abiertos, por ejemplo en la estructura de Sudbury, en Ontario, se desarrolló un sistema hidrotermal generado por impacto que se alimentó por el calor producido por el Complejo Ígneo de Sudbury (Ames *et al.*, 1998; Rowe *et al.*, 2004).

El cráter de Chicxulub tiene un diámetro estimado de alrededor de 180 km y ocurrió en sedimentos del Cretácico parcialmente sumergidos subyacentes a un basamento de silicato cristalino. La región del cráter presenta alteraciones hidrotermales, por ejemplo venas de cuarzo y anhidrita observadas en las rocas fundidas por impacto y en las brechas de impacto polimícticas (Abramov y Kring, 2007). Este evento se relaciona a la extinción masiva a finales del Cretácico, donde desaparecieron alrededor del 76% de todas las especies que habitaban el mundo en ese momento, además de la pérdida casi total de vegetación (Schaefer *et al.*, 2019; Vajda y Bercovici, 2014).

Pese al efecto predominantemente destructivo que desencadenó este impacto, recientemente se ha publicado que existió una rápida recuperación de la vida microbiana, como las cianobacterias (Schaefer *et al.*, 2020). Las cianobacterias pueden colonizar las rocas impactadas y actuar como fijadores de nitrógeno y contribuir al enriquecimiento biológico de un ambiente estéril (Cockell *et al.*, 2003).

Las fracturas que se producen a raíz de los impactos son hábitats que pueden durar miles de millones de años. Si se produce un sistema hidrotermal, también se considera un hábitat, ya que provee agua líquida y una fuente de calor, no obstante,

duran desde miles hasta unos cuantos millones de años, dependiendo de la escala del impacto y eventualmente, la estructura se enfriará y el sistema dejará de ser activo, lo que conlleva a que el hábitat asociado ya no esté disponible. Otro ambiente posible son los lagos formados en los cráteres de impacto, que suelen durar más que el sistema hidrotermal (desde decenas hasta cientos de millones de años), además se debe tener en cuenta el régimen climático para que se favorezca la existencia del lago (Cockell *et al.*, 2006).

Considerar los efectos biológicos que implica la formación de estos sistemas geológicos, puede resultar útil al momento de pensar en los efectos prebióticos. Aunque los grandes impactos puedan ser capaces de esterilizar la zona donde ocurren, es pertinente recordar que la Tierra no es estática y existen procesos importantes de transporte de materia que pudieron revertir eventualmente estos sucesos. Una vez formado un sistema hidrotermal generado por impacto, este pudo fungir como un sitio localizado donde se produjeran reacciones químicas en la Tierra primitiva. En estos sistemas geológicos, el problema de la concentración de especies orgánicas no sería tan evidente como en un ambiente oceánico, pues son sitios delimitados donde se forman minerales derivados de la actividad hidrotermal, existe el calor como fuente de energía y puede existir también un gradiente de pH a lo largo del cráter. No se pretende afirmar que estos sitios son el lugar exacto donde surgió la vida, la propuesta es que estos sistemas pueden resultar atractivos para ese paso anterior, que es la evolución química.

Una de las desventajas de estos sistemas hidrotermales es su duración, pues en escalas geológicas puede considerarse como corta. Sin embargo, si el sistema hidrotermal termina y no queda más agua disponible, es decir, no existe un lago remanente, la posible acumulación de materia orgánica en los minerales de la zona del cráter estaría sujeta, por ejemplo, a posibles procesos de hidratación-deshidratación causadas por precipitaciones pluviales. Estos mecanismos podrían dar continuidad a la concentración de materia orgánica necesaria en la evolución química.

Cockell *et al.* (2012) proponen el término de “hábitat desabitado” que podría definirse como un hábitat vacante, por ejemplo un hábitat desprovisto de vida. Para la

astrobiología es necesaria la búsqueda de este tipo de sitios fuera de la Tierra; un hábitat deshabitado puede ser un sistema hidrotermal antiguo en la superficie de Marte, ya que debido a sus características geológicas, se pueden comparar con sistemas volcánicos o de impacto que en el presente contienen vida en la Tierra y tener un acercamiento en la comprensión del papel de la biota en la biogeoquímica de ambientes extremos.

De todos los cuerpos planetarios del sistema solar, el que más se asemeja a la Tierra es Marte, en especial si se considera que en el pasado las condiciones de la superficie de este planeta permitieron la existencia de ambientes acuosos, además del vulcanismo activo y los impactos, pues todo lo anterior lo proveería de hábitats plausibles para la vida.

Derivado de la presente investigación, se propone que estos ambientes probables en la Tierra primitiva, pueden fungir como sitios viables para las reacciones prebióticas, donde moléculas como el ácido  $\alpha$ -cetoglutarico podrían sobrevivir si las condiciones de temperatura son relativamente bajas ( $< 150^{\circ}\text{C}$ ), al igual que la dosis de radiación recibida ( $< 5 \text{ kGy}$ ). Si estos requisitos no se cumplen, la posible existencia del AKG en estos sistemas se vería mermada debido a que se favorecería su catálisis, produciéndose otros ácidos carboxílicos o dímeros de los mismos. Si bien la molécula de estudio es muy reactiva, estos sistemas pueden ser viables para otros tipos de moléculas relevantes en evolución química. En relación con las implicaciones del ambiente extraterrestre, es decir, en la superficie marciana, estos ambientes parecen ser menos viables para la supervivencia del AKG, pues los factores externos como la radiación UV y los internos, como la característica catálisis que proveen los minerales de hierro, promueven la descomposición del AKG.

## PERSPECTIVAS

*La teva sort és creure en tu,  
contracorrent amb un crit mut,  
que escalta el mur i es fa infinit.  
Anar fent un camí de pedra  
amb les pedres del camí,  
sabran que vas fer bé en desprendre't  
del que no et feia feliç.  
Oques Grasses.*

Es común encontrar estudios de química prebiótica donde se consideren los sistemas hidrotermales como sitios plausibles de la evolución química en Tierra primitiva. No obstante, la mayoría de ellos se enfoca en los sistemas subacuáticos. Los estudios de química prebiótica considerando los sistemas hidrotermales generados por impacto son escasos (o nulos), por lo que es necesario prestarles más atención y realizar más simulaciones con otros tipos de moléculas o variables.

En el caso específico de este proyecto, pudiera sugerirse el análisis de los productos de radiólisis en presencia de superficies minerales, así como también los productos de la termólisis heterogénea. Con ello se podrían comparar los productos obtenidos derivados de ambos tipos de energía. Además, se podría también analizar los sedimentos luego de las sorciones y los procesos de termólisis y radiólisis y los procesos de sorción y desorción del AKG con los óxidos de hierro.

Para continuar con la línea de investigación y aumentar la aproximación a la realidad de las simulaciones, podrían obtenerse muestras de rocas o minerales de un cráter de impacto que en el pasado haya desarrollado actividad hidrotermal, analizar otro tipo de compuestos, como aminoácidos, bases nitrogenadas, u otros ácidos carboxílicos, etc.

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se puede decir que los sistemas terrestres hidrotermales generados por impacto pudieron ser un ambiente plausible para el desarrollo de la evolución química, por sus características fisicoquímicas y geológicas. La molécula de estudio, el ácido  $\alpha$ -cetoglutarico, pudo haber sido un compuesto prebiótico importante en la Tierra primitiva, y en estos ambientes sería viable su existencia bajo ciertas condiciones, pues si factores como la temperatura y la dosis de radiación ionizante recibida en el sistema superan ciertos valores, este tipo de ambientes se podrían convertir más bien en una especie de reactor natural (al menos) para esta molécula, gracias a las condiciones fisicoquímicas y a minerales derivados del sistema hidrotermal, como la pirita, que fomentan su catálisis.

En cuanto al medio extraterrestre, en esta tesis se propuso la simulación de la superficie de Marte, ya que también se caracteriza por la presencia cráteres de impacto. En estos cráteres pudieron haberse formado también los sistemas hidrotermales generados por impacto. Las investigaciones sobre las características de este planeta arrojan datos tales como los tipos de minerales presentes (óxidos de hierro) y condiciones atmosféricas. En ambos casos, el terrestre y el extraterrestre, no se descarta la posibilidad de que el AKG fuera transportado a la superficie planetaria en cuestión mediante el asteroide que impactaría el sitio. Sin embargo, tomando en cuenta las condiciones probables de Marte, los experimentos realizados en este trabajo concluyen que el AKG sería una molécula muy inestable en este medio, sin embargo, es posible que, si en un principio hubiera disponibilidad de esta, desencadenase reacciones donde se obtuvieran otras moléculas importantes para la evolución química en ese planeta.

La Tabla 14 sintetiza los resultados obtenidos en este trabajo.



**Tabla 14.** Síntesis de la información obtenida para ambos sistemas en este trabajo.

	Mineral	Máximo sorción	Termólisis	Radiólisis	Productos radiólisis	Rol que ejerce
Sistema terrestre	Disolución Acuosa AKG	--	Resistente a T < 150°C	Lábil	Ácido succínico, oxaloacético, hidroxi-glutárico	Reacciones anapleróticas primitivas
	Pirita	36 %	Disminuye la estabilidad del AKG	Aumenta la estabilidad del AKG	//	Catalizador en termólisis y protector en radiólisis
	Montmorillonita	33 %	Disminuye la estabilidad a T > 150°C	Aumenta la estabilidad del AKG	//	Catalizador en termólisis y protector en radiólisis
	Zeolita	15%	Aumenta la estabilidad del AKG a T > 150°C	Aumenta la estabilidad del AKG		Protector en termólisis y radiólisis
Sistema extraterrestre			Experimentos de sorción	Fotólisis		
	Magnetita	21%	Se adsorbe a 50 y a 90°C	Lábil	--	Catalizador
	Hematita	19%	Se adsorbe a 50 y 90°C	Lábil	--	Catalizador

En los últimos años diversos autores aquí citados han propuesto la posible relevancia de estos sistemas en astrobiología o microbiología (resurgimiento de vida). Las ideas y resultados expuestos en este trabajo de investigación tratan de responder a la necesidad de los estudios de química prebiótica relacionados a sistemas hidrotermales generados por impacto, un ambiente que, sin duda, no debe perderse de vista.

## REFERENCIAS

- Abbasi, K. U., Khuhawar, M. Y., Mahar, K. P., Mallah, A., & Siyal, A. N. (2013). Gas chromatographic determination of  $\alpha$ -keto acids in pharmaceutical preparation using 1,2-propylenediamine as derivatizing reagent. *Asian Journal of Chemistry*, 25(3), 1211–1215.
- Abramov, O., & Kring, D. A. (2007). Numerical modeling of impact-induced hydrothermal activity at the Chicxulub crater. *Meteoritics and Planetary Science*, 42(1), 93–112. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2007.tb00220.x>
- Allard, T., Balan, E., Calas, G., Fourdrin, C., Morichon, E., & Sorieul, S. (2012). Radiation-induced defects in clay minerals: A review. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 277, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.12.044>
- Allwood, A. C., Rosing, M. T., Flannery, D. T., Hurowitz, J. A., & Heirweh, C. M. (2018). Reassessing evidence of life in 3,700-million-year-old rocks of Greenland. *Nature*, 563(7730), 241–244. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0610-4>
- Ames, D. E., Watkinson, D. H., & Parrish, R. R. (1998). Dating of a regional hydrothermal system induced by the 1850 Ma Sudbury impact event. *Geology*, 26(5), 447–450. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1998\)026<0447:DOARHS>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<0447:DOARHS>2.3.CO;2)
- Ames, Doreen E, Jonasson, I. R., Gibson, H. L., & Pope, K. O. (2006). Impact-Generated Hydrothermal System – Constraints from the Large Paleoproterozoic Sudbury Crater, Canada. In *Biological Processes Associated with Impact Events* (pp. 55–100).
- Andersson, E., & Holm, N. G. (2000). The stability of some selected amino acids under attempted redox constrained hydrothermal conditions. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 30(1), 9–23. <https://doi.org/10.1023/A:1006668322298>
- Anizelli, P. R., Baú, J. P. T., Valezi, D. F., Canton, L. C., Carneiro, C. E. A., Di Mauro, E., ... Zaia, D. A. M. (2016). Adenine interaction with and adsorption on Fe-ZSM-5 zeolites: A prebiotic chemistry study using different techniques. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 493–504. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.004>
- Bada, J. L. (2013). New insights into prebiotic chemistry from Stanley Miller's spark discharge experiments. *Chemical Society Reviews*, 42(5), 2186–2196. <https://doi.org/10.1039/c3cs35433d>
- Barak, P., & Nater, E. A. (2019). The Virtual Museum of Minerals and Molecules. Retrieved November 4, 2020, from <http://virtual-museum.soils.wisc.edu>.
- Basiuk, V. A., & Navarro-González, R. (1996). Possible role of volcanic ash-gas clouds in the earth's prebiotic chemistry. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 26(2), 173–194. <https://doi.org/10.1007/BF01809854>
- Baú, J. P. T., Carneiro, C. E. A., de Souza Junior, I. G., de Souza, C. M. D., da Costa, A. C. S., di Mauro, E., ... Zaia, D. A. M. (2012). Adsorption of Adenine and Thymine on Zeolites: FT-IR and EPR Spectroscopy and X-Ray Diffractometry and SEM Studies. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 42(1), 19–29. <https://doi.org/10.1007/s11084-011-9246-1>
- Baú, J. P. T., Villafañe-Barajas, S. A., Da Costa, A. C. S., Negrón-Mendoza, A.,

- Colín-García, M., & Zaia, D. A. M. (2020). Adenine Adsorbed onto Montmorillonite Exposed to Ionizing Radiation: Essays on Prebiotic Chemistry. *Astrobiology*, 20(1), 26–38. <https://doi.org/10.1089/ast.2018.1909>
- Bebié, J., & Schoonen, M. A. A. (1999). Pyrite and phosphate in anoxia and an origin-of-life hypothesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 171(1), 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00134-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00134-X)
- Becerra, A., Delaye, L., Islas, S., & Lazcano, A. (2007). The Very Early Stages of Biological Evolution and the Nature of the Last Common Ancestor of the Three Major Cell Domains. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 38(1), 361–379. <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.38.091206.095825>
- Beinert, H. (2000). Iron-sulfur proteins: Ancient structures, still full of surprises. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 5(1), 2–15. <https://doi.org/10.1007/s007750050002>
- Bell, J. L. S., Palmer, D. A., Barnes, H. L., & Drummond, S. E. (1994). Thermal decomposition of acetate: III. Catalysis by mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(19), 4155–4177. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90271-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90271-2)
- Bernal, J. D. (1949). The physical basis of life. *Proc. Phys. Soc. B*, 62(597). Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20070042>
- Bish, D. L., & Boak, J. M. (2001). Clinoptilolite-heulandite nomenclature. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(January), 206–216. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.5>
- Bloch, E., Keller, M., Wachtershauser, G., & Stetter, K. O. (1992). Reactions depending on iron sulfide and linking geochemistry with biochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 89(17), 8117–8120. <https://doi.org/10.1073/pnas.89.17.8117>
- Callahan, M. P., Burton, A. S., Elsila, J. E., Baker, E. M., Smith, K. E., Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. (2013). A search for amino acids and nucleobases in the Martian meteorite Roberts Massif 04262 using liquid chromatography-mass spectrometry. *Meteoritics and Planetary Science*, 48(5), 786–795. <https://doi.org/10.1111/maps.12103>
- Calvin, M. (1955). *Chemical evolution and the origin of life*. Berkeley, California. Retrieved from <https://escholarship.org/content/qt6c258066/qt6c258066.pdf>
- Carneiro, C. E. A., De Santana, H., Casado, C., Coronas, J., & Zaia, D. A. M. (2011). Adsorption of amino acids (Ala, Cys, His, Met) on zeolites: Fourier transform infrared and Raman spectroscopy investigations. *Astrobiology*, 11(5), 409–418. <https://doi.org/10.1089/ast.2010.0521>
- Castañó, J. G., & Arroyave, C. (1998). La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 34(3), 274–280. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1998.v34.i3.794>
- Chatterjee, S. (2016). A symbiotic view of the origin of life at hydrothermal impact crater-lakes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(30), 20033–20046. <https://doi.org/10.1039/c6cp00550k>
- Chela-Flores, Julian, & Raulin, F. (1996). *Chemical evolution: physics of the origin and evolution of life*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Choppin, G., Liljenzin, J. O., & Rydberg, J. (2002). *Radiochemistry and Nuclear*

- Chemistry* (3rd ed.). Massachusetts: Butterworth-Heinemann.
- Chowdhury, S. R., Yanful, E. K., & Pratt, A. R. (2012). Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite-magnetite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 235–236, 246–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.054>
- Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., & Wothers, P. (2009). *Organic Chemistry*. USA: Oxford University Press.
- Cleaves, H. (2013). Prebiotic Chemistry: Geochemical Context and Reaction Screening. *Life*, 3(2), 331–345. <https://doi.org/10.3390/life3020331>
- Cleaves, H. J. (2012). Prebiotic Chemistry: What We Know, What We Don't. *Evolution: Education and Outreach*, 5(3), 342–360. <https://doi.org/10.1007/s12052-012-0443-9>
- Cleaves, H. J., Jonsson, C. M., Jonsson, C. L., Sverjensky, D. A., & Hazen, R. M. (2010). Adsorption of nucleic acid components on rutile (tio<sub>2</sub>) surfaces. *Astrobiology*, 10(3), 311–323. <https://doi.org/10.1089/ast.2009.0397>
- Cleaves II, J. H., Michalkova Scott, A., Hill, F. C., Leszczynski, J., Sahai, N., & Hazen, R. (2012). Mineral–organic interfacial processes: potential roles in the origins of life. *Chemical Society Reviews*, 41(16), 5502–5525. <https://doi.org/10.1039/c2cs35112a>
- Cockell, C. S., Fike, D. A., Osinski, G. R., & Lee, P. (2006). Geomicrobiology of Impact-Altered Rocks. *Biological Processes Associated with Impact Events*, 21–40. [https://doi.org/10.1007/3-540-25736-5\\_2](https://doi.org/10.1007/3-540-25736-5_2)
- Cockell, C. S. (2006). The origin and emergence of life under impact bombardment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361(1474), 1845–1856. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1908>
- Cockell, C S, & Lee, P. (2002). The biology of impact craters: a review, 77, 279–310.
- Cockell, C S, Osinski, G. R., & Lee, P. (2003). Rubey Colloquium Paper The Impact Crater as a Habitat: Effects of Impact Processing of Target Materials. *Astrobiology*, 3(1), 181–191. <https://doi.org/10.1089/153110703321632507>
- Cockell, Charles S., Balme, M., Bridges, J. C., Davila, A., & Schwenzer, S. P. (2012). Uninhabited habitats on Mars. *Icarus*, 217(1), 184–193. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.10.025>
- Cody, G. D., Boctor, N. Z., Brandes, J. A., Filley, T. R., Hazen, R. M., & Yoder, H. S. (2004). Assaying the catalytic potential of transition metal sulfides for abiotic carbon fixation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10), 2185–2196. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.020>
- Cody, G. D., Boctor, N. Z., Filley, T. R., Hazen, R. M., Scott, J. H., Sharma, A., & Yoder, J. (2000). Primordial carbonylated iron-sulfur compounds and the synthesis of pyruvate. *Science*, 289(5483), 1337–1339. <https://doi.org/10.1126/science.289.5483.1337>
- Cohen, K. M., Finney, S. C., Gibbard, P. L., & Fan, J. X. (2016). The ICS International Chronostratigraphic Chart, 1. <https://doi.org/10.1111/j.1502-3931.1980.tb01026.x>
- Colín-García, M., Heredia, A., Cordero, G., Camprubí, A., Negrón-Mendoza, A., Ortega-Gutiérrez, F., ... Ramos-Bernal, S. (2016). Hydrothermal vents and prebiotic chemistry: A review. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 68(3),

- 599–620. <https://doi.org/10.18268/BSGM2016v68n3a13>
- Colin-Garcia, M., Negron-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S., & Chacon, E. (2008). Irradiation of mixed ices as a laboratory cometary model. *Proceedings of the International Astronomical Union*, 4(S251), 447–448. <https://doi.org/10.1017/S174392130802214X>
- Condie, K. C. (2018). *Earth's Oldest Rocks and Minerals. Earth's Oldest Rocks*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63901-1.00011-3>
- Cooper, A. J. L., Ginos, J. Z., & Meister, A. (1983). Synthesis and properties of the .alpha.-keto acids. *Chemical Reviews*, 83(3), 321–358. <https://doi.org/10.1021/cr00055a004>
- Cooper, G., Reed, C., Nguyen, D., Carter, M., & Wang, Y. (2011). Detection and formation scenario of citric acid, pyruvic acid, and other possible metabolism precursors in carbonaceous meteorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(34), 14015–14020. <https://doi.org/10.1073/pnas.1105715108>
- Corbett, W. J., Burson, J. H., & Young, R. A. (1963). GAMMA-IRRADIATION OF KAOLINITE by. *Clays Clay Miner*, 10, 344–355.
- Cottin, H., Kotler, J. M., Bartik, K., Cleaves, H. J., Cockell, C. S., de Vera, J. P. P., ... Westall, F. (2017). *Astrobiology and the Possibility of Life on Earth and Elsewhere.... Space Science Reviews* (Vol. 209). Springer Science+Business Media Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/s11214-015-0196-1>
- Criquet, J., & Karpel Vel Leitner, N. (2011). Radiolysis of acetic acid aqueous solutions-Effect of pH and persulfate addition. *Chemical Engineering Journal*, 174(2–3), 504–509. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.079>
- Criquet, J., & Karpel Vel Leitner, N. (2012). Electron beam irradiation of citric acid aqueous solutions containing persulfate. *Separation and Purification Technology*, 88, 168–173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.12.006>
- Cruz-Castañeda, J., Meléndez-López, A. L., Ramos-Bernal, S., & Negrón-Mendoza, A. (2017). Radiolysis of the Glycolaldehyde-Na+Montmorillonite and Glycolaldehyde-Fe<sup>3+</sup>+Montmorillonite Systems in Aqueous Suspension under Gamma Radiation Fields: Implications in Chemical Evolution. *Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications*, 5(1), 137–146. <https://doi.org/10.15415/jnp.2017.51013>
- Cruz-Castañeda, J., Negrón-Mendoza, A., Frías, D., Colín-García, M., Heredia, A., Ramos-Bernal, S., & Villafañe-Barajas, S. (2015). Chemical evolution studies: the radiolysis and thermal decomposition of malonic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 304(1), 219–225. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3711-z>
- Cruz-Hernández, A. E., Colin-Garcia, M., Heredia-Barbero, A., Negron-Mendoza, A., & Ramos-Bernal, S. (2015). Heterogeneous radiolysis of urea. Implications in astrobiology and prebiotic chemistry. *Open Chemistry*, 13(1), 172–176. <https://doi.org/10.1515/chem-2015-0016>
- Dartnell, L. R. (2011). Ionizing Radiation and Life. *Astrobiology*, 11(6), 551–582. <https://doi.org/10.1089/ast.2010.0528>
- de Aldecoa, A. L. I., Roldán, F. V., & Menor-Salván, C. (2013). Natural pyrrhotite as a catalyst in prebiotic chemical evolution. *Life*, 3(3), 502–517. <https://doi.org/10.3390/life3030502>

- Delano, J. W. (2001). REDOX HISTORY OF THE EARTH'S INTERIOR SINCE ~3900 Ma.pdf, 311–341.
- Descostes, M., Mercier, F., Thromat, N., Beaucaire, C., & Gautier-Soyer, M. (2000). Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: Constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized py. *Applied Surface Science*, 165(4), 288–302. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00443-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00443-8)
- Draganić, I. G. (2005). Radiolysis of water: A look at its origin and occurrence in the nature. *Radiation Physics and Chemistry*, 72(2–3), 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.012>
- Ebisuzaki, T., & Maruyama, S. (2017). Nuclear geyser model of the origin of life: Driving force to promote the synthesis of building blocks of life. *Geoscience Frontiers*, 8(2), 275–298. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2016.09.005>
- Eriksson, P. G., Altermann, W., Nelson, D. R., Mueller, W. U., & Catuneanu, O. (2004). Chapter 6 Evolution of life and precambrian bio-geology. *Developments in Precambrian Geology* (Vol. 12). Elsevier Masson SAS. [https://doi.org/10.1016/S0166-2635\(04\)80008-2](https://doi.org/10.1016/S0166-2635(04)80008-2)
- Farmer, J. D. (2000). Hydrothermal systems: Doorways to early biosphere evolution. *GSA Today*, 10(7), 1–9. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5652-9>
- Ferris, J. P. (2005). Mineral Catalysis and Prebiotic Synthesis: Montmorillonite-Catalyzed Formation of RNA. *Elements*, 1(3), 145–149. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.3.145>
- Ferris, James P., Huang, C. H., & Hagan, W. J. (1988). Montmorillonite: A multifunctional mineral catalyst for the prebiological formation of phosphate esters. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 18(1–2), 121–133. <https://doi.org/10.1007/BF01808786>
- Follmann, H., & Brownson, C. (2009). Darwin's warm little pond revisited: From molecules to the origin of life. *Naturwissenschaften*, 96(11), 1265–1292. <https://doi.org/10.1007/s00114-009-0602-1>
- Fuchida, S., Masuda, H., & Shinoda, K. (2014). Peptide Formation Mechanism on Montmorillonite Under Thermal Conditions. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 44(1), 13–28. <https://doi.org/10.1007/s11084-014-9359-4>
- Galvez-Martinez, S., & Mateo-Marti, E. (2018). Ultraviolet irradiation on a pyrite surface improves triglycine adsorption. *Life*, 8(4). <https://doi.org/10.3390/life8040050>
- Gargaud, M., Claeys, P., Lopez-Garcia, P., Martin, H., Montmerle, T., Pascal, R., & Reisse, J. (2006). *From Suns to Life: A chronological approach to the history of life on Earth*. Dordrecht, Netherlands: Springer.
- Gargaud, M., & Irvine, W. M. (2015). *Encyclopedia of Astrobiology*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44185-5>
- Gargaud, M., & Martin, H. (2005). Lectures in astrobiology. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-33693-8>
- Gargaud, M., Martin, H., López-García, P., Montmerle, T., & Pascal, R. (2012). *Young Sun, Early Earth and the Origins of Life*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22552-9>

- Goldschmidt, V. M. (1952). Geochemical Aspects of the Origin of Complex Organic Molecules. *New Biology*, 12.
- Goodman, J. C., Collins, G. C., Marshall, J., & Pierrehumbert, R. T. (2004). Hydrothermal plume dynamics on Europa: Implications for chaos formation. *Journal of Geophysical Research E: Planets*, 109(3), 1–19.  
<https://doi.org/10.1029/2003JE002073>
- Gottardi, G., & Galli, E. (1985). Zeolites of the Heulandite Group, 4, 256–305.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-46518-5\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-46518-5_7)
- Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., Biesinger, M. C., & McIntyre, N. S. (2004). Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis*, 36(12), 1564–1574.  
<https://doi.org/10.1002/sia.1984>
- Grotzinger, J. P., Gupta, S., Malin, M. C., Rubin, D. M., Schieber, J., Siebach, K., ... Wilson, S. A. (2015). Deposition, exhumation, and paleoclimate of an ancient lake deposit, Gale crater, Mars. *Science*, 350(6257).  
<https://doi.org/10.1126/science.aac7575>
- Haldane, J. B. S. (1967). The Origin of Life. In J. D. Bernal (Ed.), *Origin of Life* (pp. 242–249). London, UK: Weidenfeld & Nicolson.
- Hartman, W. K., Ryder, G., Done, L., & Grinspoon, D. (2000). The Time-Dependent Intense Bombardment of the Primordial Earth/Moon System. In R. Canup & K. Righter (Eds.), *Origin of the Earth and Moon* (pp. 493–512). Tucson: University of Arizona Press.
- Hazen, R. M. (2012). Geochemical Origins of Life. *Fundamentals of Geobiology*, (March 2012), 315–332. <https://doi.org/10.1002/9781118280874.ch17>
- Hazen, R. M., Filley, T. R., & Goodfriend, G. A. (2001). Selective adsorption of L- and D-amino acids on calcite: Implications for biochemical homochirality. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(10), 5487–5490.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.101085998>
- Hazen, R. M., Papineau, D., Bleeker, W., Downs, R. T., Ferry, J. M., McCoy, T. J., ... Yang, H. (2008). Mineral evolution. *American Mineralogist*, 93(11–12), 1693–1720. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2955>
- Hode, T., Cady, S. L., von Dalwigk, I., & Kristiansson, P. (2009). Evidence of Ancient Microbial Life in an Impact Structure and Its Implications for Astrobiology. In J. Seckbach & M. Walsh (Eds.), *From Fossils to Astrobiology* (pp. 249–273). Dordrecht Netherlands: Springer. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8837-7\\_12](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8837-7_12)
- Hosono, N., Karato, S. ichiro, Makino, J., & Saitoh, T. R. (2019). Terrestrial magma ocean origin of the Moon. *Nature Geoscience*, 12(6), 418–423.  
<https://doi.org/10.1038/s41561-019-0354-2>
- Huber, C., & Wächtershäuser, G. (1997). Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe,Ni)S under primordial conditions. *Science*, 276(5310), 245–247.  
<https://doi.org/10.1126/science.276.5310.245>
- Iizuka, T., Horie, K., Komiya, T., Shingenori, M., Hirata, T., Hidaka, H., & Windley, B. F. (2006). 4.2 Ga zircon xenocryst in an Acasta gneiss from northwestern Canada: Evidence for early continental crust. *Geology*, (4), 245–248.  
<https://doi.org/10.1130/g22124.1>
- Junta-Rosso, J. L., & Hochella, M. F. (1996). The chemistry of hematite {001}



- surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(2), 305–314.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00382-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00382-7)
- Kasting, J. F. (2018). *Early Earth Atmosphere and Oceans. Earth's Oldest Rocks*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63901-1.00003-4>
- Kirsimäe, K., & Osinski, G. R. (2012). Impact-Induced Hydrothermal Activity. In G. R. Osinski & E. Pierazzo (Eds.), *Impact Cratering: Processes and Products* (pp. 76–89). UK: Blackwell Publishing. <https://doi.org/10.1002/9781118447307.ch6>
- Koeberl, C. (2013). The Geochemistry and Cosmochemistry of Impacts. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, 2, 73–118. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00130-3>
- Kring, D. A. (2000). Impact events and their effect on the origin, evolution, and distribution of life. *Gsa Today*, 10(9), 1–32.
- Kring, D. A., & Cohen, B. A. (2002). Cataclysmic bombardment throughout the inner solar system 3.9–4.0 Ga. *Journal of Geophysical Research*, 107(E2), 5009.  
<https://doi.org/10.1029/2001JE001529>
- Lazcano-Araujo, A. (1989). *El Origen de la Vida, Evolución Química y Evolución Biológica* (3rd ed.). Ciudad de México, México: Trillas.
- Lazcano, A. (2010). Historical Development of Origins Research. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 2(11), a002089–a002089.  
<https://doi.org/10.1101/cshperspect.a002089>
- Ledesma-Mateos, I., & Cleaves, H. J. (2016). Alfonso Luis Herrera and the Beginnings of Evolutionism and Studies in the Origin of Life in Mexico. *Journal of Molecular Evolution*, 83(5–6), 193–203. <https://doi.org/10.1007/s00239-016-9771-7>
- Lesiak, B., Rangam, N., Jiricek, P., Gordeev, I., Tóth, J., Kövér, L., ... Borowicz, P. (2019). Surface Study of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Functionalized With Biocompatible Adsorbed Molecules. *Frontiers in Chemistry*, 7(October).  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00642>
- Lunine, J. I. (2006). Physical conditions on the early Earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361(1474), 1721–1731.  
<https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1900>
- Martins, Z., Price, M. C., Goldman, N., Sephton, M. A., & Burchell, M. J. (2013). Shock synthesis of amino acids from impacting cometary and icy planet surface analogues. *Nature Geoscience*, 6(12), 1045–1049.  
<https://doi.org/10.1038/ngeo1930>
- Mateo-Marti, E. (2014). Planetary Atmosphere and Surfaces Chamber (PASC): A Platform to Address Various Challenges in Astrobiology. *Challenges*, 5(2), 213–223. <https://doi.org/10.3390/challe5020213>
- Maurel, M. C., & Leclerc, F. (2016). From foundation stones to life: Concepts and results. *Elements*, 12(6), 407–412. <https://doi.org/10.2113/gselements.12.6.407>
- Mayor, M., & Queloz, D. (2012). From 51 Peg to Earth-type planets. *New Astronomy Reviews*, 56(1), 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.newar.2011.06.005>
- McCollom, T. M. (2013). The influence of minerals on decomposition of the n-alkyl- $\alpha$ -amino acid norvaline under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104, 330–357. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.11.008>
- McGuire, B. A. (2018). 2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. *The Astrophysical Journal*

- Supplement Series*, 239(2), 17. <https://doi.org/10.3847/1538-4365/aae5d2>
- Meléndez-López, A. L., Ramos-Bernal, S., & Ramírez-Vázquez, M. L. (2014). Stability of guanine adsorbed in a clay mineral under gamma irradiation at temperatures (77 and 298 K): Implications for chemical evolution studies, (July), 111–115. <https://doi.org/10.1063/1.4890710>
- Melosh, H. J. (2012). The Contact and Compression Stage of Impact Cratering. *Impact Cratering: Processes and Products*, 32–42. <https://doi.org/10.1002/9781118447307.ch3>
- Miller, S. L., & Urey, H. C. (1959). Organic compound synthesis on the primitive earth. *Science (New York, N.Y.)*, 130(3370), 245–251. <https://doi.org/10.1126/science.130.3370.245>
- Montenegro, P., Valente, I. M., Goncalves, L. M., Rodrigues, J. A., & Barros, A. A. (2011). Single determination of  $\alpha$ -ketoglutaric acid and pyruvic acid in beer by HPLC with UV detection. *Analytical Methods*, 3(5), 1207–1212. <https://doi.org/10.1039/c0ay00669f>
- Moreira, G. F., Peçanha, E. R., Monte, M. B. M., Leal Filho, L. S., & Stavale, F. (2017). XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation. *Minerals Engineering*, 110(August), 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.014>
- Morrison, S. M., Downs, R. T., Blake, D. F., Vaniman, D. T., Ming, D. W., Hazen, R. M., ... Craig, P. I. (2018). Crystal chemistry of martian minerals from Bradbury Landing through Naukluft Plateau, Gale crater, Mars. *American Mineralogist*, 103(6), 857–871. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6124>
- Mosqueira, F. G., Albarrán, G., & Negrón-Mendoza, A. (1996). A review of conditions affecting the radiolysis due to 40K on nucleic acid bases and their derivatives adsorbed on clay minerals: Implications in prebiotic chemistry. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 26(1), 75–94. <https://doi.org/10.1007/BF01808161>
- Murphy, R., & Strongin, D. R. (2009). Surface reactivity of pyrite and related sulfides. *Surface Science Reports*, 64(1), 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.09.002>
- Nakahara, T. F., & Ishida, J. (1990). Determination of  $\alpha$ -Keto Acids Including Phenylpyruvic Acid in Human Plasma by High-Performance Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection, 313, 309–313.
- Naumov, M. V. (2002). Impact-Generated Hydrothermal Systems: Data from Popigai, Kara, and Puchezh-Katunki Impact Structures, 117–171. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-05010-1\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-662-05010-1_6)
- Naumov, M. V. (2005). Principal features of impact-generated hydrothermal circulation systems: Mineralogical and geochemical evidence. *Geofluids*, 5(3), 165–184. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2005.00092.x>
- Navarro-González, R., Negrón-Mendoza, A., & Albarrán, G. (1991). Analysis of keto acids as their methyl esters of 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 587(2), 247–254. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(91\)85161-8](https://doi.org/10.1016/0021-9673(91)85161-8)
- Negrón-Mendoza, A. (1990). Sorption of Acetic Acid and Extraction of Carboxylic Acids from the Clay. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 20, 377–387.

- Negrón-Mendoza, A. (1980). *Formación de ácidos policarboxílicos de importancia biológica inducida por radiación ionizante*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Negrón-Mendoza, A., & Ponnampereuma, C. (1976). Formation of biologically relevant carboxylic acids during the gamma irradiation of acetic acid. *Origins of Life*, 7, 191–196.
- Negrón-Mendoza, A., & Ramos-Bernal, S. (2004). The role of clays in the origin of life. *Origins*, 181–194.
- Negrón-Mendoza, A., & Ramos-Bernal, S. (2015). Gamma irradiation of isocitric and citric acid in aqueous solution: Relevance in prebiotic chemistry, 020012, 020012. <https://doi.org/10.1063/1.4927189>
- Negrón-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S., Colín-García, M., & Mosqueira, F. G. (2015). Radiation-induced catalysis of fatty acids adsorbed onto clay minerals. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303(2), 1507–1511. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3678-9>
- Negrón, A., Ramos, S., Blumenfeld, A. L., Pacheco, G., & Fripiat, J. J. (2002). On the structural stability of montmorillonite submitted to heavy  $\gamma$ -irradiation. *Clays and Clay Minerals*, 50(1), 35–37. <https://doi.org/10.1346/000986002761002649>
- Nelson, D. L., & Cox, M. M. (2012). *Lehninger Biochemistry* (6th ed.). Macmillan Learning.
- Nisbet, E. G., & Sleep, N. H. (2001). The habitat and nature of early life. *Nature*, 409(6823), 1083–1091. <https://doi.org/10.1038/35059210>
- Novikov, Y., & Copley, S. D. (2013). Reactivity landscape of pyruvate under simulated hydrothermal vent conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(33), 13283–13288. <https://doi.org/10.1073/pnas.1304923110>
- Nutman, A. P. (2006). Antiquity of the oceans and continents. *Elements*, 2(4), 223–227. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.4.223>
- Nutman, A. P., Bennett, V. C., Friend, C. R. L., Van Kranendonk, M. J., & Chivas, A. R. (2016). Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. *Nature*, 537(7621), 535–538. <https://doi.org/10.1038/nature19355>
- Nutman, A. P., Bennett, V. C., Friend, C. R. L., Van Kranendonk, M. J., Rothacker, L., & Chivas, A. R. (2019). Cross-examining Earth's oldest stromatolites: Seeing through the effects of heterogeneous deformation, metamorphism and metasomatism affecting Isua (Greenland) ~3700 Ma sedimentary rocks. *Precambrian Research*, 331(February), 105347. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105347>
- Oró, J., Mills, T., & Lazcano, A. (1995). Comets and life in the universe. *Advances in Space Research*, 15(3), 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(99\)80067-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(99)80067-2)
- Osinski, G. R. (2005). Hydrothermal activity associated with the Ries impact event, Germany. *Geofluids*, 5(3), 202–220. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2005.00119.x>
- Osinski, G. R., Cockell, C. S., Pontefract, A., & Sapers, H. M. (2020). The Role of Meteorite Impacts in the Origin of Life. *Astrobiology*, 20(9), 1121–1149. <https://doi.org/10.1089/ast.2019.2203>
- Osinski, G. R., Grieve, R. A. F., Hill, P. J. A., Simpson, S. L., Cockell, C., Christeson,

- G. L., ... Wittmann, A. (2020). Explosive interaction of impact melt and seawater following the Chicxulub impact event. *Geology*, 48(2), 108–112.  
<https://doi.org/10.1130/G46783.1>
- Osinski, G. R., & Pierazzo, E. (2013). Impact Cratering: Processes and Products. In G. R. Osinski & E. Pierazzo (Eds.), *Impact Cratering: Processes and Products*. UK: Blackwell Publishing. <https://doi.org/10.1002/9781118447307>
- Osinski, Gordon R., Spray, J. G., & Lee, P. (2001). Impact-induced hydrothermal activity within the Haughton impact structure, arctic Canada: Generation of a transient, warm, wet oasis. *Meteoritics and Planetary Science*, 36(5), 731–745.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2001.tb01910.x>
- Osinski, Gordon R., Tornabene, L. L., Banerjee, N. R., Cockell, C. S., Flemming, R., Izawa, M. R. M., ... Southam, G. (2013). Impact-generated hydrothermal systems on Earth and Mars. *Icarus*, 224(2), 347–363.  
<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.08.030>
- Osinski, Gordon R., Lee, P., Parnell, J., Spray, J. G., & Baron, M. (2005). A case study of impact-induced hydrothermal activity: The Haughton impact structure, Devon Island, Canadian High Arctic. *Meteoritics & Planetary Science*, 40(12), 1859–1877.  
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2005.tb00150.x>
- Parnell, J., Lee, P., Cockell, C. S., & Osinski, G. R. (2004). Microbial colonization in impact-generated hydrothermal sulphate deposits, Haughton impact structure, and implications for sulphates on Mars. *International Journal of Astrobiology*, 3(3), 247–256. <https://doi.org/10.1017/S1473550404001995>
- Parnell, John. (2004). Mineral radioactivity in sands as a mechanism for fixation of organic carbon on the early earth. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 34(6), 533–547. <https://doi.org/10.1023/B:ORIG.0000043132.23966.a1>
- Phuakkong, O., Bobuatong, K., Pantu, P., Boekfa, B., Probst, M., & Limtrakul, J. (2011). Glycine peptide bond formation catalyzed by faujasite. *ChemPhysChem*, 12(11), 2160–2168. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100047>
- Pirajno, F. (2009). *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. Dordrecht: Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8613-7>
- Pizzarello, S. (2006). The chemistry of life's origin: A carbonaceous meteorite perspective. *Accounts of Chemical Research*, 39(4), 231–237.  
<https://doi.org/10.1021/ar050049f>
- Pizzarello, S., Williams, L. B., Lehman, J., Holland, G. P., & Yarger, J. L. (2011). Abundant ammonia in primitive asteroids and the case for a possible exobiology. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(11), 4303–4306. <https://doi.org/10.1073/pnas.1014961108>
- Plötze, M., Kahr, G., & Hermanns Stengele, R. (2003). Alteration of clay minerals - gamma-irradiation effects on physicochemical properties. *Applied Clay Science*, 23(1–4), 195–202. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00103-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00103-0)
- R. C Acosta-Fernández, A. Heredia-Barbero, & A. Negrón-Mendoza. (2020). Stability of Pyruvic Acid Adsorbed Onto Clays and Exposed to Ionizing Radiation: Relevance in Chemical Evolution. *Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications*, 7(2), 97–101. <https://doi.org/10.15415/jnp.2020.72011>
- Rakovan, J., Becker, U., & Hochella, M. F. (1999). Aspects of goethite surface microtopography, structure, chemistry, and reactivity. *American Mineralogist*, 84(5–

- 6), 884–894. <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-623>
- Ramírez-Carreón, J., Ramos-Bernal, S., & Negrón-Mendoza, A. (2018). Radiolysis of adenine and its complementary bases in aqueous solutions and clay suspensions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 318(3), 2435–2442. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6264-8>
- Ramírez-Vázquez, L., & Negrón-Mendoza, A. (2019). Stability of  $\alpha$ -ketoglutaric acid simulating an impact-generated hydrothermal system: Implications for prebiotic chemistry studies. *International Journal of Astrobiology*. <https://doi.org/10.1017/S1473550419000302>
- Ramos-Bernal, S., & Negrón-Mendoza, A. (2000). Condensed Matter Surfaces in Prebiotic Chemistry. In J. Chela-Flores, G. A. Lemarchand, & J. Oró (Eds.), *Astrobiology* (pp. 267–270). Dordrecht: Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-4313-4\\_24](https://doi.org/10.1007/978-94-011-4313-4_24)
- Rampe, E. B., Ming, D. W., Blake, D. F., Bristow, T. F., Chipera, S. J., Grotzinger, J. P., ... Thompson, L. M. (2017). Mineralogy of an ancient lacustrine mudstone succession from the Murray formation, Gale crater, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 471, 172–185. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.04.021>
- Rauchfuss, H. (2008). *Chemical Evolution and the Origin of Life*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Rothery, D. A., Gilmour, N. M., & Bland, P. A. (2018). *An Introduction to the Solar System*. Glasgow, UK: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781108355186>
- Rowe, A. J., Wilkinson, J. J., Coles, B. J., & Morgan, J. V. (2004). Chicxulub: Testing for post-impact hydrothermal input into the Tertiary ocean. *Meteoritics and Planetary Science*, 39(7), 1223–1231. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2004.tb01138.x>
- Russell, M. J., Daniel, R. M., Hall, A. J., & Sherringham, J. A. (1994). A hydrothermally precipitated catalytic iron sulphide membrane as a first step toward life. *Journal of Molecular Evolution*, 39(3), 231–243. <https://doi.org/10.1007/BF00160147>
- Schaefer, B., Grice, K., Coolen, M. J. L., Summons, R. E., Cui, X., Bauersachs, T., ... Vajda, V. (2020). Microbial life in the nascent Chicxulub crater. *Geology*, 48(4), 328–332. <https://doi.org/10.1130/G46799.1>
- Schaefer, B., Grice, K., Coolen, M. J. L., Summons, R. E., Cui, X. X., Bauersachs, T., ... Vajda, V. (2019). Microbial mayhem in the nascent chicxulub crater. *29th International Meeting on Organic Geochemistry, IMOG 2019*, (January 2020). <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201902850>
- Schopf, J. W. (2006). Fossil evidence of Archaean life. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361(1470), 869–885. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1834>
- Schwenzer, S. P., & Kring, D. A. (2013). Alteration minerals in impact-generated hydrothermal systems - Exploring host rock variability. *Icarus*, 226(1), 487–496. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.06.003>
- Sephton, M.A., Wright, I. P., Gilmour, I., de Leeuw, J. W., Grady, M. M., & Pillinger, C. T. (2002). High molecular weight organic matter in martian meteorites. *Planetary and Space Science*, 50(7–8), 711–716.

- [https://doi.org/10.1016/S0032-0633\(02\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0032-0633(02)00053-3)
- Sephton, Mark A. (2004). Organic matter in ancient meteorites. *Astronomy and Geophysics*, 45(2), 2.08-2.14. <https://doi.org/10.1046/j.1468-4004.2003.45208.x>
- Sleep, N. H. (2010). The Hadean-Archaean environment. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 2(6), 1–14. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a002527>
- Smith, J. V. (1998). Biochemical evolution. I. Polymerization on internal, organophilic silica surfaces of dealuminated zeolites and feldspars. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 95(7), 3370–3375. <https://doi.org/10.1073/pnas.95.7.3370>
- Spinks, J. W. T., & Woods, R. J. (1990). *An Introduction to Radiation Chemistry* (Tercera ed). USA: John Wiley & Sons.
- Stüeken, E. E., Anderson, R. E., Bowman, J. S., Brazelton, W. J., Colangelo-Lillis, J., Goldman, A. D., ... Baross, J. A. (2013). Did life originate from a global chemical reactor? *Geobiology*, 11(2), 101–126. <https://doi.org/10.1111/gbi.12025>
- Suzuki, C., Furukawa, Y., Kobayashi, T., Sekine, T., Nakazawa, H., & Kakegawa, T. (2015). Shock wave synthesis of amino acids from solutions of ammonium formate and ammonium bicarbonate. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(7), 2382–2394. <https://doi.org/10.1002/2015GC005783>
- Tornabene, L. L., Osinski, G. R., McEwen, A. S., Wray, J. J., Craig, M. A., Sapers, H. M., & Christensen, P. R. (2013). An impact origin for hydrated silicates on Mars: A synthesis. *Journal of Geophysical Research E: Planets*, 118(5), 994–1012. <https://doi.org/10.1002/jgre.20082>
- Trumbo, S. K., Brown, M. E., & Hand, K. P. (2019). Sodium chloride on the surface of Europa. *Science Advances*, 5(6), 2–6. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw7123>
- Uddin, F. (2018). Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization. *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*, (September). <https://doi.org/10.5772/intechopen.77987>
- Vajda, V., & Bercovici, A. (2014). The global vegetation pattern across the Cretaceous-Paleogene mass extinction interval: A template for other extinction events. *Global and Planetary Change*, 122, 29–49. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2014.07.014>
- Valley, J. W. (2006). Early Earth. *Elements*, 2(4), 201–204.
- Valley, J. W., Peck, W. H., King, E. M., & Wilde, S. A. (2002). A cool early Earth. *Geology*, 30(4), 351–354. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0351:ACEE>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0351:ACEE>2.0.CO;2)
- Valtchev, V., Mintova, S., & Tsapatsis, M. (2009). *Ordered Porous Solids. Ordered Porous Solids*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53189-6.X0001-7>
- Vaniman, D. T., Bish, D. L., Ming, D. W., Bristow, T. F., Morris, R. V., Blake, D. F., ... Team, M. S. (2014). Mineralogy of a Mudstone at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science*, 343(January), 1–9. <https://doi.org/10.1126/science.1243480>
- Wächtershäuser, G. (1988a). Before Enzymes and Templates: Theory of Surface Metabolism. *Microbiological Reviews*, 52(4), 452–484.
- Wächtershäuser, G. (1988b). Pyrite Formation, the First Energy Source for Life: a Hypothesis. *Systematic and Applied Microbiology*, 10(3), 207–210. [https://doi.org/10.1016/S0723-2020\(88\)80001-8](https://doi.org/10.1016/S0723-2020(88)80001-8)

- Wang, W., Yang, B., Qu, Y., Liu, X., & Su, W. (2011). FeS/S/FeS 2 redox system and its oxidoreductase-like chemistry in the iron-sulfur world. *Astrobiology*, *11*(5), 471–476. <https://doi.org/10.1089/ast.2011.0624>
- Westall, F. (2005). EVOLUTION: Life on the Early Earth: A Sedimentary View. *Science*, *308*(5720), 366–367. <https://doi.org/10.1126/science.1107227>
- Westall, F., Hickman-Lewis, K., Hinman, N., Gautret, P., Campbell, K. A., Br  h  ret, J. G., ... Brack, A. (2018). A Hydrothermal-Sedimentary Context for the Origin of Life. *Astrobiology*, *18*(3), 259–293. <https://doi.org/10.1089/ast.2017>
- Z  llner, N. E. B. (2017). Cataclysm No More: New Views on the Timing and Delivery of Lunar Impactors. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, *47*(3), 261–280. <https://doi.org/10.1007/s11084-017-9536-3>
- Zhou, C., Tong, D., & Yu, W. (2019). *Smectite nanomaterials: Preparation, properties, and functional applications. Nanomaterials from Clay Minerals: A New Approach to Green Functional Materials*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814533-3.00007-7>

## APÉNDICE

### *Producción de agua tridestilada*

En los experimentos de radiólisis, se utiliza agua tridestilada para realizar las disoluciones correspondientes, con el fin de eliminar impurezas orgánicas en las muestras y que así el análisis sea fidedigno.

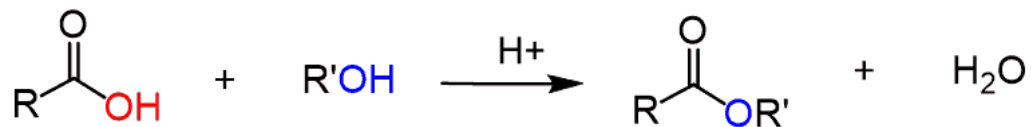
El método para obtener agua tridestilada consiste en utilizar agua bidestilada comercial como punto de inicio. Esta agua pasará por tres destilaciones sucesivas: la primera destilación utiliza 1g de  $\text{KMnO}_4$  y 1g de  $\text{NaOH}$  por litro de agua; en seguida se usa 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  por litro de agua; finalmente se destila sin ayuda de compuestos (O'Donnel y Sangaster, 1970).

### *Producción de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos*

Con el fin de optimizar el análisis por cromatografía de gases, el ácido alfa-cetoglutarico utilizado en este trabajo fue sometido a una derivatización para obtener un compuesto más volátil, en forma de éster metílico. Se realiza de la siguiente manera:

Se toma un volumen conocido, en este caso 3 mL de disolución del ácido de y se evapora hasta tener un volumen pequeño, al cual se le añaden 3mL de  $\text{BF}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ . Se calienta a baño María por 30 minutos entre 80 y 90 °C. Una vez pasado el tiempo necesario, se enfría a corriente de agua y se evapora el exeso de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , enseguida se realiza una extracción añadiendo 2 mL de tolueno y 1 mL de agua. Se toma la fase orgánica y se hace pasar por un microembudo con fibra de vidrio y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro para secar la muestra. Se repite la extracción una vez con el mismo volumen de disolventes. El filtrado resultante se evapora a corriente de aire hasta obtener un volumen conocido y suficiente para realizar las correspondientes inyecciones en el cromatógrafo de gases.





**Figura 34.** Reacción general de la esterificación de Fischer.

Este proceso consiste en una reacción catalizada por un ácido, de ataque nucleofílico al carbono del grupo carbonilo del ácido carboxílico, por el átomo de oxígeno de un alcohol, para formar un enlace tipo éster y moléculas de agua como productos, esta reacción se denomina esterificación de Fischer (Figura 34).

**Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.**

## **Publicaciones derivadas de la presente tesis**

## Research Article

**Cite this article:** Ramírez-Vázquez L, Negrón-Mendoza A (2020). Stability of  $\alpha$ -ketoglutaric acid simulating an impact-generated hydrothermal system: implications for prebiotic chemistry studies. *International Journal of Astrobiology* **19**, 253–259. <https://doi.org/10.1017/S1473550419000302>

Received: 20 June 2019

Revised: 18 November 2019

Accepted: 21 November 2019

First published online: 7 January 2020

### Key words:

$\alpha$ -ketoglutaric acid; impact-generated hydrothermal systems; prebiotic chemistry; radiolysis; thermolysis

### Author for correspondence:

L. Ramírez-Vázquez,

E-mail: [luisalawliet@gmail.com](mailto:luisalawliet@gmail.com)

# Stability of $\alpha$ -ketoglutaric acid simulating an impact-generated hydrothermal system: implications for prebiotic chemistry studies

L. Ramírez-Vázquez<sup>1,2</sup>  and A. Negrón-Mendoza<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, CDMX, México and <sup>2</sup>Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, CDMX, México

## Abstract

Life originated on Earth possibly as a physicochemical process; thus, geological environments and their hypothetical characteristics on early Earth are essential for chemical evolution studies. Also, it is necessary to consider the energy sources that were available in the past and the components that could have contributed to promote chemical reactions. It has been proposed that the components could have been mineral surfaces. The aim of this work is to determine the possible role of mineral surfaces on chemical evolution, and to study of the stability of relevant molecules for metabolism, such as  $\alpha$ -ketoglutaric acid ( $\alpha$ -keto acid, Krebs cycle participant), using ionizing radiation and thermal energy as energy sources and mineral surfaces to promote chemical reactions. Preliminary results show  $\alpha$ -ketoglutaric acid can be relatively stable at the simulated conditions of an impact-generated hydrothermal system; thus, those systems might have been plausible environments for chemical evolution on Earth.

## Introduction

Life originated on Earth possibly as a physicochemical process; thus, geological environments and their hypothetical characteristics on early Earth are essential for chemical evolution studies (Hazen, 2005). Chemical evolution, as Calvin defined, is the hypothetical period that starts when the Earth was formed and lasts until the first living beings appeared. In this time span, chemical reactions might have occurred, starting from simple compounds and transforming into more complex ones, forming living entities (Calvin, 1955). Those reactions could happen in one or more geologic scenarios, and for prebiotic chemistry studies, hydrothermal systems have been considered plausible sites for the origin of life (Colín-García *et al.*, 2016). A hydrothermal system forms when magma emerges on the surface and causes the heating of surrounding water (Nisbet and Sleep, 2001). A hydrothermal environment consists of two basic components: a heat source and a fluid phase. Heat fluids circulate at different temperatures and pressures, and the system could survive long enough to form anomalous concentrations of metallic minerals (Pirajno, 2009). Also, they constitute geochemical habitats that harbour microbial communities (Martin *et al.*, 2008). There are several types of hydrothermal systems. For chemical evolution studies, they can be classified in a simplified way on submarine, subaerial and impact-generated systems. Many of the prebiotic chemistry studies that involve hydrothermal systems focus on submarine environments, due to their association with magmas near to mid-ocean ridges, and with the origin of life on Earth (Colín-García *et al.*, 2016). This is due to the possibility that volcanism was more active on early Earth than it is today, and 'black smoker' vents could exist in abundance. However, subaerial systems could also exist if plate tectonics were already active. Acasta is a metamorphic heterogeneous complex, comprises rocks as tonalites, granitoides, granites, until ultramafic rocks. This place is an evidence that continental crust formed since 4.2 Ga (Iizuka *et al.*, 2006). Furthermore, they are a source of organic compounds, and those environments can harbour life without direct photosynthesis (Nisbet and Sleep, 2001; Martin *et al.*, 2008). In most solar system bodies that have a solid surface, impact cratering is the most important process of surface modification (Koeberl, 2013). Although it is still in debate, it has been proposed that during the Hadean, a heavy bombardment of asteroids and comets occurred on Earth, which means an increment of the impact rate at 4.0–3.8 Gyr (Kring, 2002; Gomes, *et al.*, 2005); hence, hydrothermal systems might have generated on primitive Earth as a result of those impacts. The record of lunar craters shows that the impact rate of size and flux decreased drastically after this period. Moreover, its end seems to coincide with the origin of life (Farmer, 2000). Even though impact events can produce environmental disturbances, the associated craters could have certain characteristics that make them adequate geological sites for chemical evolution, specifically those that develop the hydrothermal activity. The role of impacts on the origin of life has not been studied in detail (Cockell, 2006). In oceanic environments, the

**Table 1.** Changes on pH of the systems

System	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>
Zeolite-AKG	3.5	6.5
Pyrite-AKG	3.5	6.5
Montmorillonite-AKG	5.8	3.5
Montmorillonite-AKG	5.8	6.5

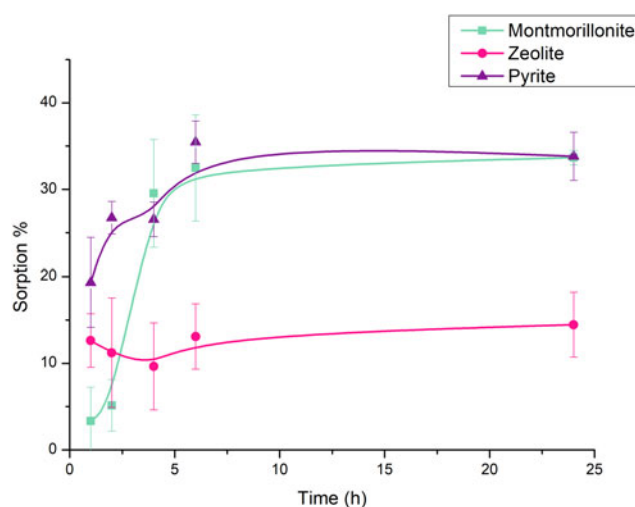
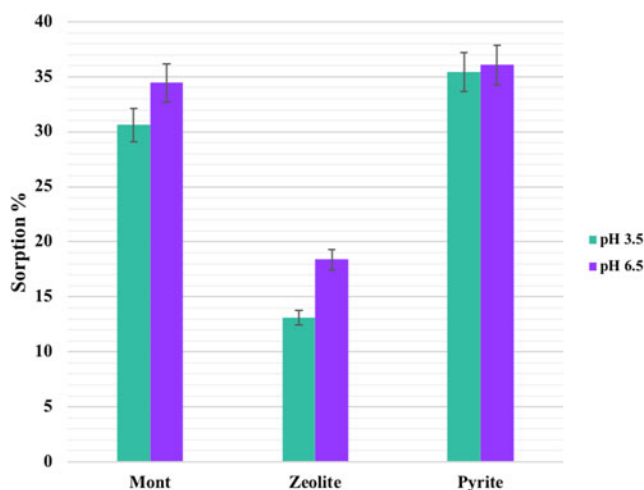
**Table 2.** Stability of AKG at different pH values

Time	Decomposition (%)			
	Initial	Week 1	Week 2	Week 3
Standard pH 3	0	2.2	1.2	1.8
pH 6	2.7	1.8	1.3	1.6
pH 8	2.7	2.0	2.7	2.5

problem that comes up is about the concentration of reactants because the volume of water is great. Thus, a plausible alternative to this problem can be impact-generated hydrothermal systems (Chatterjee, 2016). Those systems can work as a favourable geologic area for chemical evolution for three reasons: They have an energy source (thermal) for carrying out chemical reactions; a localized concentration of molecules can exist, and catalysis could arise; and they are systems that can persist for long periods (from 10 000 years to 2 Myr) (Daubar and Kring, 2001; Cockell, 2006). Mineral and clay mineral surfaces have been considered as possible as participants in the origin of life, thanks to their physicochemical properties, as they are capable of acting as catalysts, concentrating agents and as assembling molds for prebiotic molecules (Bernal, 1951; Goldschmidt, 1952; Cairns-Smith, 1966; Hazen, 2012). For this reason, in prebiotic chemistry studies, it is important to take them into account and find the role they represent in this research area (Negrón-Mendoza, 2004; Hazen, 2005; Hazen and Sverjensky, 2010; Cleaves *et al.*, 2012).

Along with thermal energy, ionizing radiation could play an important role in chemical evolution because, on the early Earth, the levels of radiation were significantly higher than they are today. Radiation dose from geologic emitters has changed because of the evolution of the continental crust and the relative abundances of radionuclides (Karam and Leslie, 1999). Also, the intensity of ionizing radiation coming from the exterior of the planet was higher. Chemical changes produced by this type of energy could be the cause of modification of prebiotic molecules that led to the subsequent emergence of life, absorbing energy either directly or indirectly through the presence of other radiolytic products on the medium (Zagórski and Kornacka, 2012). Production of radiolytic molecules relevant for life has been considered in primordial aqueous environments due to <sup>40</sup>K decay (Draganić, 2005).

$\alpha$ -keto acids are compounds that have a carbonyl group adjacent to a carboxylic group. Keto acids are formed as intermediates during metabolic interconversions of sugars, carboxylic acids and amino acids. Those analogous to natural amino acids have great importance in intermediary metabolism. Other metabolic processes in which  $\alpha$ -keto acids play an important role are the Krebs cycle and glycolysis. As the precursor to citric acid,

**Fig. 1.** AKG sorption onto different minerals.**Fig. 2.** Differences in sorption capacity of minerals when pH is modified.

Acetyl-CoA is exposed to chemical conversions in which keto acids such as  $\alpha$ -ketoglutaric and oxaloacetic acid are involved (Nelson and Cox, 2012).  $\alpha$ -ketoglutaric acid (AKG) is a small molecule ( $C_5H_6O_5$ ) that possibly played a role in the period of chemical evolution; for this reason, the aim of this work is to study the behaviour of this molecule under radiation and thermic energy conditions, simulating chemical reactions that might have occurred in a primitive environment such as impact-generated hydrothermal system.

## Materials and methods

### Analytical techniques

For the analysis of the  $\alpha$ -ketoglutaric acid, a derivatization method is needed. In this work, o-phenylenediamine (OPDA) was used as a derivatizing agent, according to Montenegro *et al.* (2011). The chromatographic analysis was carried out on a UHPLC UltiMate 3000 chromatographic system (Thermo Scientific®, USA), with a UV-Vis Dionex UltiMate 3000 VWD

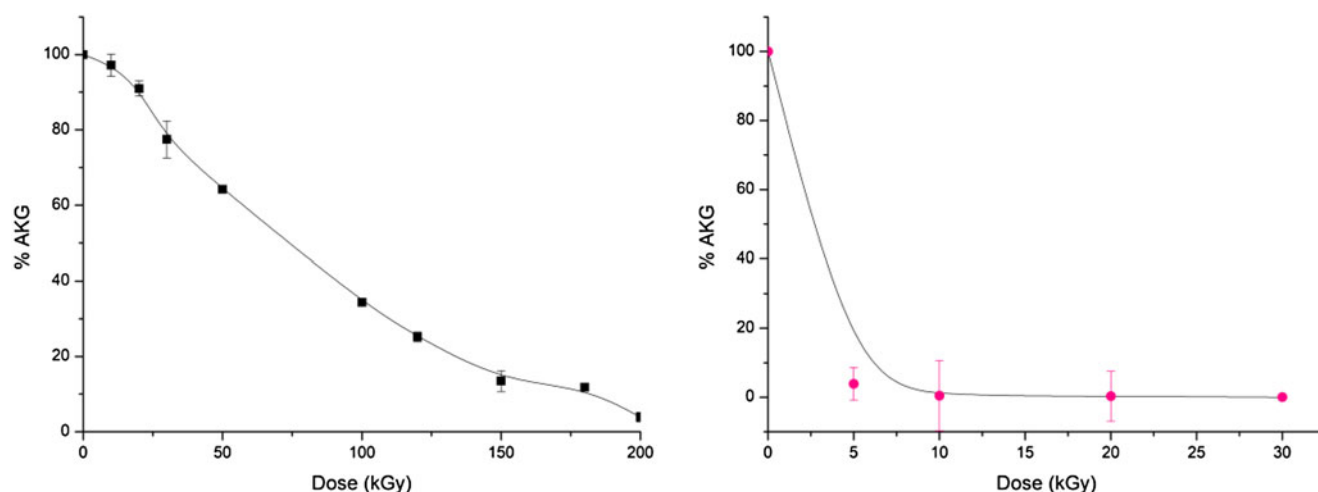


Fig. 3. Decomposition of AKG by  $\gamma$  radiation (Left: irradiation of 0.1 M solution. Right: irradiation of  $1 \times 10^{-3}$  M solution).

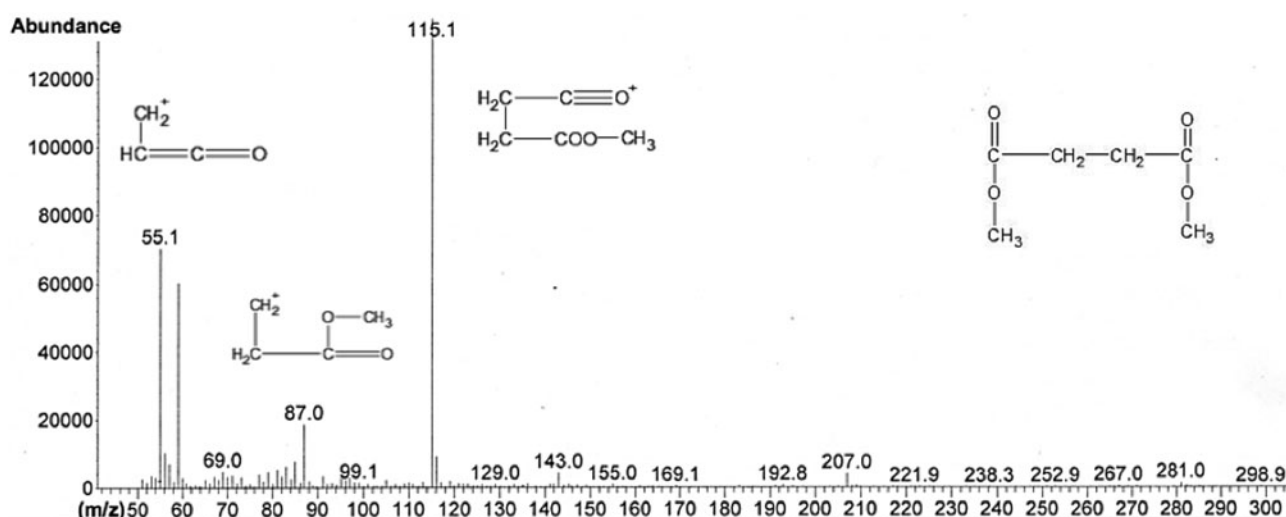


Fig. 4. Mass spectrum of succinic acid (methyl ester) formed by irradiation of AKG at 30 kGy.

(Thermo Scientific®) detector and a Halo® C8 column ( $50 \times 4.6 \mu\text{m}$ ) for the separations. The mobile phase was prepared with 90% ammonium acetate (8 mM, pH 4.5) and 10% methanol at  $0.3 \text{ ml min}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ . A fixed sample volume injection of 20  $\mu\text{l}$  was used. The samples were detected at 340 nm. In addition, gas chromatography was used for the analysis of AKG and radiolytic products. The instrument was a gas chromatograph HP-5890A with a capillary column filled with methyl silicon. The samples were derivatized to their corresponding methyl ester, according to Negrón-Mendoza and Ponnampetuma (1976).

### Materials and glassware

Three different minerals were used for the experiments: SWy-2 Na-montmorillonite (Source of Clay Minerals Repository, Wyoming, USA), pyrite (from Spain) and zeolite (stilbite and heulandite, from Pune, India). AKG was from Sigma Aldrich®. To avoid organic contamination on irradiation experiments, glass material was treated according to radiation chemistry procedures (Draganić, 2005).

### pH stability analysis

To learn about the behaviour of AKG in basic pH, stability experiments were carried out. The pH of AKG standard solution was 3, and generally, in impact-generated hydrothermal systems, the reported pH range was slightly alkaline or near neutral (Osinski, 2005; Osinski, *et al.*, 2005). Three samples were analysed: The first one was the standard solution without any pH modification. For the second, a pH modification to 6.5 was done using NaOH 0.01 M. For the last sample, the pH was increased to 8. The stability was evaluated immediately after the pH modification, as well as 1, 2 and 3 weeks later.

### Sorption studies

Before the assays, mineral samples were treated to remove organic contamination, using a 3% KOH solution (10  $\text{ml g}^{-1}$  mineral), stirring for 30 min, rinsing with distilled water, stirring again for 30 min with a 3% HNO<sub>3</sub> solution (10  $\text{ml g}^{-1}$  mineral), rinsing and letting dry.

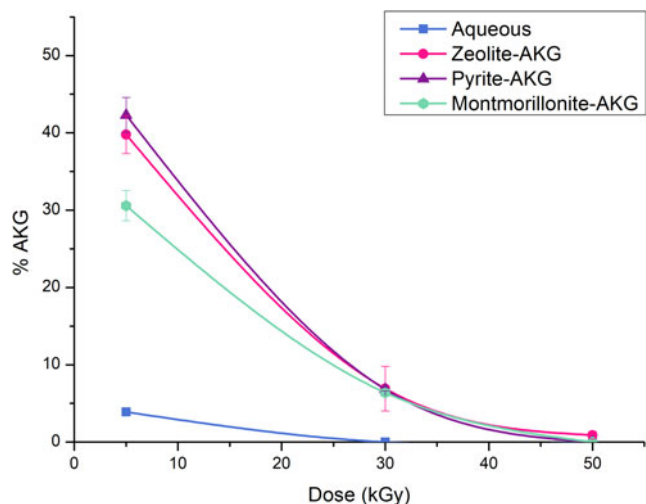


Fig. 5. Comparison of the radiolysis of aqueous AKG and mineral-AKG systems.

Sorption assays were performed using 2.5 ml of aqueous standard solution of  $\alpha$ -ketoglutaric acid 0.001 M and 50 mg of mineral (mineral-AKG systems). Samples were stirred at different times (1, 2, 4, 6 and 24 h) in centrifuge polyallomer tubes  $16 \times 76$  mm (Beckman Coulter®). Then, the tubes were centrifuged at 26 000 rpm (Beckman Coulter Allegra 64R® centrifuge) for 25 min for the separation of phases. The volume needed for the derivatization was taken from the liquid phase. The sorption percentage was calculated considering the change in the peak area in relation to the standard peak. Sorption studies were done in triplicate.

#### Sorption studies at different pH

When zeolite or pyrite interacts with the aqueous solution of AKG, the pH of the system is 3.5 ( $\text{pH}_i$ ). On the other hand, the montmorillonite-AKG system pH is 5.8. A sorption test with fixed pH ( $\text{pH}_f$ ) was conducted to observe if there is a difference in sorption capacity in these systems at 24 h fixed time (Table 1).

#### Radiolysis

##### Aqueous solution

Aside from the thermal energy effect, ionizing radiation was selected as another energy source on early Earth. Samples of tri-distilled aqueous solutions of AKG  $1 \times 10^{-3}$  M were irradiated with  $\gamma$  rays from a  $^{60}\text{Co}$  source located at the Gammabeam 651-PT of the Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. Radiation doses were from 5 to 50 kGy, and the dose intensity was  $167 \text{ Gy min}^{-1}$ . Radiolysis experiments were done in duplicate and with oxygen-free solutions. Additionally, GC-MS analysis was performed for the identification of radiolytic products (carboxylic acids) through their methyl esters.

##### Mineral-AKG systems

To study the effect of the presence of minerals when AKG is exposed to  $\gamma$  radiation, samples of each mineral and AKG were prepared as in section 'Materials and glassware' at a fixed time of contact of 24 h. Once the contact time was reached, samples

were irradiated at 5, 30 and 50 kGy, then centrifuged, and the supernatant was collected.

#### Thermolysis

Thermolysis assays were carried out with oxygen-free  $1 \times 10^{-3}$  M aqueous solution of AKG. Two different systems were used for this purpose. The first one consisted of a heating static system composed of a flask assembled to a condensation column for the recirculation of organic solvents. The organic solvent was contained inside the flask while it was heated to its boiling point at 582 mm Hg. The flask had four orifices to insert tube samples; these tubes did not come in direct contact with the solvent. Three different solvents were used to reach different temperatures: toluene, dimethylformamide and nitrobenzene (100, 135 and  $180^\circ\text{C}$ , respectively). The second system was a temperature-controlled ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) stove (Venticell 22 Eco line MMM Group®). Sealed glass ampules were used as sample containers for this system. The temperature used in the stove was  $180^\circ\text{C}$ .

#### Results

##### pH stability analysis

The measurements concerning the stability of AKG  $10^{-3}$  M at different pH ranges indicate that the molecule is stable after 3 weeks of the preparation of the standard solution (pH 3) and the fixed pH solutions (Table 2).

##### Sorption assays

All three minerals showed sorption of AKG; pyrite and montmorillonite have more sorption capacity (35%) than zeolite (15%). Poor sorption was observed at 1 h of contact. However, the sorption increases at 6 h and the maximum is reached at 24 h, where sorption capacity seems to remain constant (Fig. 1).

##### Sorption at different pH

Figure 2 shows that sorption capacity slightly increases when pH is higher ( $\text{pH}_f$  from Table 1), especially with zeolite ( $\sim 5\%$ ), these results suggest that if the environment has pH gradients between 3.5 and 6.5, sorption capacity has no major alterations.

#### Radiolysis

##### Aqueous solutions

Decomposition of AKG was followed at different radiation doses. AKG shows to be labile when it is exposed to  $\gamma$  radiation (Fig. 3). A 0.1 M solution was made for a better tracking of decomposition, but the effect of radiation in both irradiated concentrations ( $0.1$  and  $1 \times 10^{-3}$  M) was the same.

GC-MS analysis showed that the main radiolytic product is succinic acid (Fig. 4). Malonic and glutaric acids were also detected.

##### Mineral-AKG systems

The results of the irradiation of mineral-AKG systems demonstrate that all minerals have a protective effect versus radiation, preventing AKG decomposition at 5 and 30 kGy doses. It was observed (Fig. 5) that pyrite has a high protective effect, followed

**Table 3.** Thermolysis of AKG  $1 \times 10^{-3}$  M at different conditions

System	Temperature (°C)	Time (h)	Decomposition (%)
Static-toluene	100	6	–
		24	–
		44	–
		92	–
Static-dimethylformamide	135	6	–
Static-nitrobenzene	180	3	–
Stove	180	6	27
	180	8	27

**Table 4.** Impact-generated hydrothermal system and their main characteristics

Crater	Location	Diameter	Minerals	Age of formation	Physicochemical Characteristics	References
Houghton	Devon Island, Canada	23 km	Calcite, marcasite, selenite, fluorite, pyrite, goethite	39 My	T early stage ~500°C, main stage ~200–100°C. pH: variable, slightly alkaline to neutral. Acidic on main stage (suggested by marcasite deposit) Estimated lifetime: 10 000 years	Osinski <i>et al.</i> (2005)
Ries	Bavaria, Germany	~24 km	Montmorillonite, illite, saponite, zeolites, calcite, albite, chlorite, K-feldspar, hematite, goethite	14.3–14.5 My	T main stage ~200–100°C. pH slightly alkaline	Osinski (2005).
Popigai	Siberia, Russia	100 km	Calcite, zeolites, pyrite, quartz, chlorite, saponite, smectites	36 Ma	Zeolite, calcite and pyrite indicate hydrothermal alteration at low temperatures. Neutral to slightly alkaline pH with variable zones (lower pH)	Naumov (2002).
Sudbury	Ontario, Canada	~250 km	Chlorite, actinolite, sulphides, sulphates, smectites, Zn-Pb-Cu deposits	1.85 Ga	Hydrothermal system with $T < 260^\circ\text{C}$ . Temperature gradients $100^\circ\text{C km}^{-1}$	Ames <i>et al.</i> (2006).

by zeolite and montmorillonite, respectively. At doses of 50 kGy, the systems exhibit total decomposition of AKG.

### Thermolysis

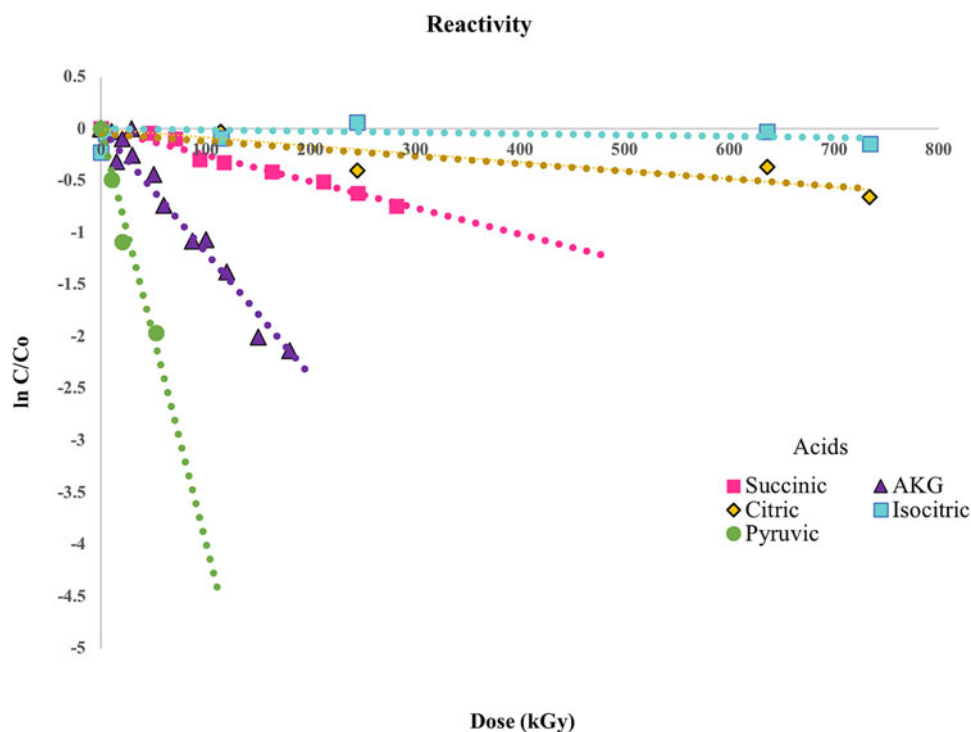
Several experiments were conducted at different times and temperatures for thermolysis of AKG. Table 3 shows the obtained results. Some problems were encountered in managing samples in the static system at temperatures above 100°C; thus, a temperature-controlled stove was used. AKG seems to be stable in high-temperature conditions. Further analysis is needed to track the stability of the compound.

### Discussion

Considering AKG as a possible precursor for the production of different molecules relevant for chemical evolution and through the study of the stability of this compound, we can suggest clues about its possible availability on early Earth. AKG is stable in alkaline and high-temperature conditions, notwithstanding it is labile under high radiation doses. Minerals such as montmorillonite, pyrite and zeolite can act as concentrators and protectors

of  $\alpha$ -ketoglutaric acid. Minerals and physicochemical variables for this study were selected based on a review of the literature, shown in Table 4. Preliminary results show that one of the main radiolytic products in aqueous solution is succinic acid, which suggests a dehydroxylation and decarboxylation reactions. Analysis of the radiolytic products of all three mineral-AKG systems is needed to understand the nature of the reactions. It has been reported that in the radiolysis of AKG sorpted onto montmorillonite, the number of radiolytic products decreases, and the main decomposition pathway is decarboxylation, producing succinic acid and  $\text{CO}_2$  (Negrón-Mendoza and Ramos-Bernal, 1998).

The purpose of choosing AKG is because in previous studies (Negrón-Mendoza and Ponnampereuma, 1976; Cruz-Castañeda *et al.*, 2014; Negrón-Mendoza and Ramos-Bernal, 2015; Negrón-Mendoza *et al.*, 2018), starting from the irradiation of a member molecule of Krebs cycle (i.e. acetic, citric, succinic acids), various compounds (also Krebs cycle members) are produced, although AKG is not found. To get an insight for the lack of its detection, we compare the results of this work with the radiolysis of some carboxylic acids, and from these data, we calculate according to Criquet and Karpel Vel Leitner (2011,



**Fig. 6.** Decomposition of some Krebs cycle carboxylic acids in aqueous solution, acidic pH, exposed to different doses of  $\gamma$  radiation.

**Table 5.** Dose constants of some carboxylic acids

Acids	$k$	Reference
Isocitric	$3 \times 10^{-5}$	Negrón-Mendoza and Ramos-Bernal (2015)
Citric	$8 \times 10^{-4}$	Negrón-Mendoza and Ramos-Bernal (2015)
Succinic	$3.5 \times 10^{-3}$	Cruz-Castañeda <i>et al.</i> (2014)
AKG	$1.19 \times 10^{-2}$	This work
Pyruvic	$3.99 \times 10^{-2}$	(unpublished work)

2012), parameters of degradation versus radiation dose. These results are presented in Fig. 6, where  $C_0$  is the initial concentration of the acid,  $C$  is the concentration at dose  $D$  in kGy, and  $k$  is the dose constant (linearly, the slope is  $k$ ). It is important to remark that this equation is only descriptive and is not a model of the physicochemical processes of the radiolysis, but it gives a simple approximation about the reactivity towards the degradation of the compounds. These calculations show that citric and isocitric acids are the most stable acids under high radiation doses, while pyruvic and  $\alpha$ -ketoglutaric acids (both keto acids) are the most reactive and the decomposition occurs at lower radiation doses with a high  $k$  ( $1.19 \times 10^{-2}$ ) compared, for example, with isocitric acid ( $3 \times 10^{-5}$ ). This lability under high radiation conditions may explain why it is not easy to detect AKG in prebiotic experiments. Nevertheless, AKG is converted into products with higher stability (i.e. succinic acid), as seen in Fig. 4. Table 5 shows the  $k$  values obtained.

## Conclusions

Studies about impact-induced hydrothermal systems and their role in prebiotic chemistry are scarce. AKG is capable of existing

on environments such as impact-induced hydrothermal systems, which are complex geological systems that present different characteristics, such as pH and temperature gradients, and might also have existed on primitive Earth. AKG is easily degraded under a high radiation field, despite this fact, minerals present in those environments could support the persistence of AKG by concentrating molecules for further reactions and protecting them through inherent and external factors like heat and ionizing radiation, respectively. Other metabolism-relevant carboxylic acids can be produced by AKG decomposition, such as succinic acid.

**Acknowledgements.** This work was performed at Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. MLRV acknowledge the support from Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM and the CONACYT fellowship 490940, Dr Karina Cervantes-de la Cruz and Dr Maria Colín-García for their advice and for the donation of mineral samples. The support of the projects PAPIIT IN110919 and PAPIIME PE206918 is also acknowledged. We are grateful to Benjamin Leal, M.Sc., Francisco Flores, Phys., and Claudia Camargo, Chem., for their technical assistance.

## References

- Ames DE, Jonasson IR, Gibson HL and Pope KO (2006) Impact-generated hydrothermal system – constraints from the large paleoproterozoic sudbury crater, Canada. In: Cockell, C., Gilmour, I., Koeberl, C. (eds) *Biological Processes Associated with Impact Events*. Springer, Berlin, Heidelberg. pp. 55–100.
- Bernal JD (1951) *The physical basis of life*. Routledge and Kegan Paul, London, UK.
- Cairns-Smith AG (1966) The origin of life and the nature of the primitive gene. *Journal of Theoretical Biology* **10**, 53–88. [https://doi.org/10.1016/0022-5193\(66\)90178-0](https://doi.org/10.1016/0022-5193(66)90178-0).
- Calvin M (1955) *Chemical Evolution and the Origin of Life*. U. S. Atomic Energy Commission, USA. Available at <https://escholarship.org/content/qt6c258066/qt6c258066.pdf>.
- Chatterjee S (2016) A symbiotic view of the origin of life at hydrothermal impact crater-lakes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 20033–20046. <https://doi.org/10.1039/c6cp00550k>.



- Cleaves II JH, Michalkova Scott A, Hill FC, Leszczynski J, Sahai N and Hazen R (2012) Mineral–organic interfacial processes: potential roles in the origins of life. *Chemical Society Reviews* **41**, 5502–5525. <https://doi.org/10.1039/c2cs35112a>.
- Cockell CS (2006) The origin and emergence of life under impact bombardment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **361**, 1845–1856. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1908>.
- Colín-García M, Heredia A, Cordero G, Camprubí A, Negrón-Mendoza A, Ortega-Gutiérrez F and Ramos-Bernal S (2016) Hydrothermal vents and prebiotic chemistry: a review. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana* **68**, 599–620. <https://doi.org/10.18268/BSGM2016v68n3a13>.
- Criquet J and Karpel Vel Leitner K (2011) Radiolysis of acetic acid aqueous solutions – effect of pH and persulfate addition. *Chemical Engineering Journal* **174**, 504–509.
- Criquet J and Karpel Vel Leitner K (2012) Electron beam irradiation of citric acid aqueous solutions containing persulfate. *Separation and Purification Technology* **88**, 168–173.
- Cruz-Castañeda J, Colín-García M and Negrón-Mendoza A (2014) The possible role of hydrothermal vents in chemical evolution: succinic acid radiolysis and thermolysis. *AIP Conference Proceedings* **1607**, 104.
- Daubar I and Kring D (2001) Impact-induced hydrothermal systems: heat sources and lifetimes. Lpsc, pp. 20–21. Available at <http://www.csa.com/partners/viewrecord.php?requester=gs&collection=TRD&recid=N0219109AH>.
- Draganić IG (2005) Radiolysis of water: a look at its origin and occurrence in the nature. *Radiation Physics and Chemistry* **72**, 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.012>.
- Farmer JD (2000) Hydrothermal systems: doorways to early biosphere evolution. *GSA Today* **10**, 1–9. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5652-9>.
- Goldschmidt V. M. (1952) Geochemical aspects of the origin of complex organic molecules on the earth, as precursors to organic life. *New Biol* **12**, 97–105.
- Gomes R, Levison HF, Tsiganis K and Morbidelli A (2005) Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature* **435**, 466–469. <https://doi.org/10.1038/nature03676>.
- Hazen RM (2005) Genesis: rocks, minerals, and the geochemical origin of life. *Elements* **1**, 135–137. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.3.135>.
- Hazen RM (2012) Geochemical origins of life. In: Knoll, A. H., Canfield, D. E., Konhauser, K. O. (eds) *Fundamentals of Geobiology*. Blackwell Publishing Ltd, USA, pp 315–332. <https://doi.org/10.1002/9781118280874.ch17>.
- Hazen RM and Sverjensky DA (2010) Mineral surfaces, geochemical complexities, and the origins of life. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* **2**, a002162–a002162. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a002162>.
- Iizuka T, Horie K, Komiya T, Maruyama S, Hirata T, Hidaka H and Windley BF (2006) 4.2 Ga zircon xenocryst in an Acasta gneiss from north-western Canada: evidence for early continental crust. *Geology* **34**, 245–248.
- Karam PA and Leslie SA (1999) Calculations of background beta-gamma radiation dose through geologic time. *Health Physics* **77**, 662–667. <https://doi.org/10.1097/00004032-199912000-00010>.
- Koeberl C (2013) The geochemistry and cosmochemistry of impacts. *Treatise on Geochemistry: Second Edition* **2**, 73–118. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00130-3>.
- Kring DA (2002) Cataclysmic bombardment throughout the inner solar system 3.9–4.0 Ga. *Journal of Geophysical Research*, **107**, 5009. <https://doi.org/10.1029/2001JE001529>.
- Martin W, Baross JK and Kelley D and Russell MJ (2008) Hydrothermal vents and the origin of life. *Nature Reviews Microbiology* **6**, 805–814. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1991>.
- Montenegro P, Valente IM, Moreira Gonçalves L, Rodrigues JA and Araújo Barros A (2011) Single determination of α-ketoglutaric acid and pyruvic acid in beer by HPLC with UV detection. *Analytical Methods* **3**, 1207–1212.
- Naumov MV (2002) Impact-generated hydrothermal systems: data from Popigai, Kara, and Puchezh-Katunki impact structures. In Plado J and Pesonen LJ (eds) *Impacts in Precambrian Shields. Impact Studies*. Berlin: Springer, pp. 117–171. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-05010-1\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-662-05010-1_6).
- Negrón-Mendoza A (2004) The role of clays in the origin of life. In: Seckbach, J. (ed) *Origins, Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology*. Vol. 6, Springer, Dordrecht. pp 181–194.
- Negrón-Mendoza A and Ponnampertuma C (1976) Formation of biologically relevant carboxylic acids during the gamma irradiation of acetic acid. *Origins of Life* **7**, 191–196.
- Negrón-Mendoza A and Ramos-Bernal S (1998) Radiolysis of carboxylic acids adsorbed in clay minerals. *Radiation Physics and Chemistry* **52**, 395–399. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(98\)00059-0](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(98)00059-0).
- Negrón-Mendoza A and Ramos-Bernal S (2015) Gamma irradiation of citric and isocitric acid in aqueous solution: relevance in prebiotic chemistry. *AIP Conference Proceedings* **1671**, 020012.
- Negrón-Mendoza A, Colín-García M and Ramos-Bernal S (2018) Radiolysis of succinic acid and its ammonium salt in aqueous solution, relevance in chemical evolution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **318**, 2279–2284.
- Nelson DL and Cox MM (2012) *Lehninger Biochemistry*, 6th Edn. Macmillan Learning, USA.
- Nisbet EG and Sleep NH (2001) The habitat and nature of early life. *Nature* **409**, 1083–1091. <https://doi.org/10.1038/35059210>.
- Osinski GR (2005) Hydrothermal activity associated with the Ries impact event, Germany. *Geofluids* **5**, 202–220. <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2005.00119.x>.
- Osinski GR, Lee P, Parnell J, Spray JG and Baron M (2005) A case study of impact-induced hydrothermal activity: the Houghton impact structure, Devon Island, Canadian High Arctic. *Meteoritics & Planetary Science* **40**, 1859–1877. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2005.tb00150.x>.
- Pirajno F (2009) *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. Dordrecht: Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8613-7>.
- Zagórski ZP and Kornacka EM (2012) Ionizing radiation: friend or foe of the origins of life? *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **42**, 503–505. <https://doi.org/10.1007/s11084-012-9314-1>.



# Radiation-induced reactions of ketoacids in aqueous solutions and their possible role in chemical evolution

L. Ramírez-Vázquez<sup>1,2</sup> · E. Aguilar-Ovando<sup>1</sup> · R. Acosta-Fernández<sup>1</sup> · S. Ramos-Bernal<sup>1</sup> · A. Negrón-Mendoza<sup>1</sup>

Received: 31 July 2019 / Published online: 27 September 2019  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2019

## Abstract

Chemical evolution is the process through which simple compounds generate organic compounds essential for the development of life. The stability of organic compounds is an essential factor in the evaluation of plausible scenarios for the formation of organic molecules in the primitive Earth. In this context, we studied the steady-state  $\gamma$ -radiolysis of alpha-ketoacids ( $\alpha$ KA) of prebiotic importance in aqueous solutions at high irradiation doses. These compounds participate in a variety of pathways in the metabolism of living organisms. The acids under study have the general formula  $R-(C=O)CO_2H$  ( $R=CH_3$  pyruvic acid;  $R=CH_2CO_2H$  oxalacetic acid;  $R=CH_2CH_2CO_2H$   $\alpha$ -ketoglutaric acid). We carried out the irradiation in a  $^{60}Co$  gamma source, with doses up to 300 kGy. For the analysis, we used various spectroscopic and chromatographic analytical methods. The gamma irradiation of  $\alpha$ -ketoacids formed appreciable amounts the saturated carboxylic acid with one C-atom less compared to the target compound and the dimeric products.

**Keywords** Gamma radiation · Chemical evolution · Enol-keto equilibrium · Ketoacids

## Introduction

The alpha ketoacids ( $\alpha$ KA), also called 2-oxoacids, have the interesting feature of the second carbonyl group: a ketone group and a carboxylic acid. They present keto-enol tautomeric equilibrium [1], dominating the keto form (Fig. 1), except for oxaloacetic acid because its structure stabilized the enol form (~20%).

The radiation chemistry behavior of  $\alpha$ KA is scarce, and a systematic study is needed because the presence of the keto group (C=O) makes these types of compounds reactive toward radiation. In our previous papers, we studied the radiolytic behavior of carboxylic acids related to the Krebs cycle [2–4], and pyruvic acid [5] showed that in basic pH a dimerization reaction of the radical ion formed by irradiation is the main reaction product. Also, we have studied the

behavior of some small aldehydes in an aqueous solution such as formaldehyde [6], glycolaldehyde and glyceraldehyde [7, 8] that showed that are very reactive toward irradiation giving rise compounds of prebiotic significance. In this paper, further experiments are presented on the separation and characterization of the radiolytic products of pyruvic acid, oxaloacetic acid, and  $\alpha$ -ketoglutaric acid ( $\alpha$ KG) in acid media. In this context, the results are related to chemical evolution studies, because some of them participated in metabolic processes, and they are the raw materials for the synthesis of more complex molecules. The study of chemical evolution provides insights into the steps that preceded the appearance of life [9, 10]. A critical factor in chemical evolution is related to the chemical stability of the molecules formed by abiotic processes and exposed to several sources of energy. One probable source present in the early Earth is radioactivity [11, 12] because it existed since the formation of the planet, and the organic compounds present in environments with high radioactivity may have interacted with the radiation. To this end, we undertook the study of radiolytic behavior of alpha-keto acids of biological importance and the extent of their stability under a high radiation field.

✉ A. Negrón-Mendoza  
negron@nucleares.unam.mx

<sup>1</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Ciudad de México, Mexico

<sup>2</sup> Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Ciudad de México, Mexico

## Experimental

### Glassware and reagents

The glassware was treated according to the procedure recommended by [13, 14]. Pyruvic acid ( $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CO}_2\text{H}$ ), oxalacetic acid ( $\text{HO}_2\text{CCH}_2(\text{CO})\text{CO}_2\text{H}$ ), and  $\alpha$ -ketoglutaric ( $\alpha\text{KG}$ ) or 2-oxoglutaric acid; ( $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CO})\text{CO}_2\text{H}$ ) were purchased from Sigma-Aldrich Chemical Co. (USA) of the highest purity available. Pyruvic acid was purified by distillation under a vacuum and stored at 4 °C in an argon atmosphere [15]. For other reagents, further purification was not performed. For the esterification procedure, methanol/ $\text{BF}_3$  from Applied Science Laboratory (USA) was employed. For  $\alpha\text{KG}$  derivatization for HPLC *o*-phenilendiamine from Sigma Chem. Co. (USA) was used.

Triple-distilled water was obtained according to the standard procedures used in radiation chemistry [13, 14]. Only fresh solutions were used for irradiations.

### Preparation of solutions

Aqueous solutions were prepared in a range of concentrations of 0.05–0.1 M, and at pH acid (~2–3 depending on the acid), some samples were irradiated at pH = 1 and were adjusted with  $\text{HClO}_4$ . The water used was triple-distilled according to the procedures used in radiation chemistry [13, 14]. The containers were modified glass syringes, and oxygen-free solutions were prepared as described in [13].

### Irradiation

The solutions were irradiated in glass syringes at different doses from 0 to 300 kGy in a  $^{60}\text{Co}$  gamma source, Gammabeam 651 PT; the dose rate was 22.8 kGy/h. For hydrogen determination, another  $^{60}\text{Co}$  source was used, Gammacell-200—with a dose rate of 1.15 kGy/h, both at Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. The dose was calculated by a Fricke-Copper sulfate dosimeter [13, 14].

### Analysis

The irradiated samples were analyzed immediately after irradiation.

### Gas analysis

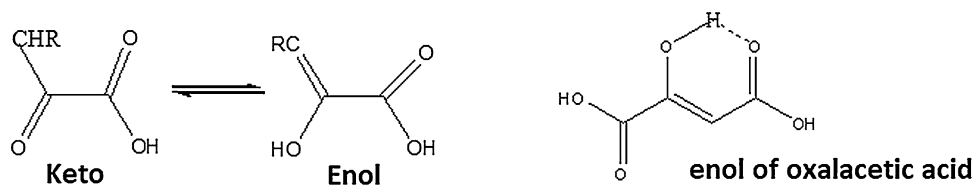
Gas solid chromatography was used for the gas analysis. The samples were in special glass tubes with a stopcock that was connected to a Toepler pump-gas chromatograph, according to [17].

### Non-volatile compounds

The analysis of the non-volatile compounds was performed by gas–liquid chromatography, using the methyl ester of the corresponding acid for its identification and estimation by following the procedure given in [18]. For the identification of radiolytic products, we used a gas chromatograph coupled to a mass detector (HP-5890A) with a capillary column filled with methyl silicon, 12 m in length and an internal diameter of 0.2 mm. Helium gas was the carrier gas. Pyruvic acid and  $\alpha$ -ketoglutaric were also analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC). Pyruvic acid samples were injected in a HPLC chromatograph PerkinElmer series 200 equipment with UV-detector. The chromatographic conditions were: Anionic exclusion column. Mobil phase: 90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.001 5 M 10% water. Flow rate 0.6 mL/min. Sample size 25  $\mu\text{L}$ .

For the analysis of  $\alpha$ -ketoglutaric acid also, a derivatization method was used, according to Montenegro et al. [18]. The obtained derivative was then analyzed by ultra-high-performance liquid chromatography (UHPLC). The chromatographic analysis was carried out on a UHPLC Ultimate 3000 chromatographic system (Thermo Scientific®), by a Halo  $\text{C}_8$  column® (50  $\times$  4.6  $\mu\text{m}$ ). A UV–Vis Dione UltiMate 3000 VWD (Thermo Scientific detector®) was used and the detection wavelength was 340 nm. The mobile phase consisted in 90% ammonium acetate (8 mM, pH 4.5) and 10% methanol solution, at 0.3 mL/min. The sample volume injection was 20  $\mu\text{L}$ .

**Fig. 1** Keto-enol tautomeric equilibrium



**Table 1**  $G_0$  of destruction/formation of compounds from the radiolysis of  $\alpha$ KA from dose-plot graphs

Compound	$G_0$ -destruction	$G_0$ H <sub>2</sub>	$G_0$ CO <sub>2</sub>
Pyruvic acid	−0.5	0.036	0.096
Oxalacetic acid	−0.62	0.047	+
$\alpha$ -Ketoglutaric acid	−0.58	0.048	+

$G_0$  in  $\mu\text{mol/J}$ ,  $G_0$ -destruction means the molecules destroyed by the radiation, expressed in  $\mu\text{moles}$  per joule of energy given to the system. + detected

## Results and discussion

The main products identified in these systems and the initial yield  $G_0$  in which they were produced are presented in Tables 1 and 2. The yield was determined by G yield–dose—plotted as the limiting value at low dose. In radiation chemistry, G value is the radiochemical yield, and it is defined as the number of molecules changing for 100 eV energy absorbed by the system or is also expressed as  $\mu\text{mol/J}$  [19].

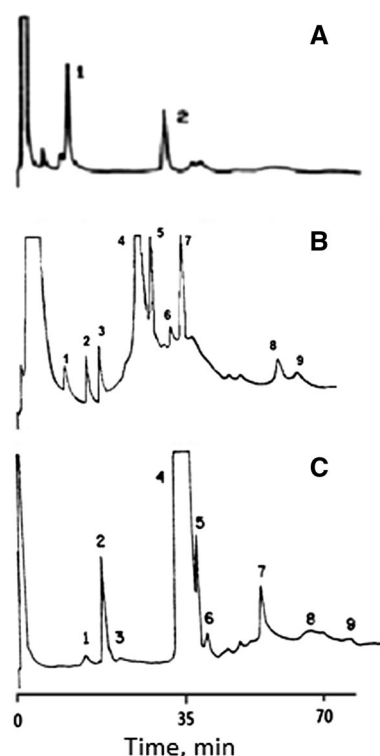
### Gas products

The gas analysis indicated the formation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. The yield of molecular hydrogen was measured at two different pH values (1 and 2.4). Hydrogen yield was independent of the dose. Only traces of CO were detected. Table 1 shows the yields of formation of hydrogen and carbon dioxide, and the yield of destruction of  $\alpha$ KA, and Table 2 the main products formed.

### Non-volatile radiolytic products

The disappearance of the ketoacids was followed as their transformation in methyl esters, according to [16]. For non-volatile radiolytic products, the chromatograms obtained at different radiation doses revealed the presence of several carboxylic acids (Fig. 2).

The identifications of the carboxylic acids were based on comparison with standard compounds, co-injections, and their mass spectra fragmentation patterns. The analysis of the compounds formed by irradiation showed, in all



**Fig. 2** Gas chromatogram of the methyl esters formed irradiation of  $\alpha$ -ketoacids. A. Pyruvic acid 0.05 M, 10 kGy, legend: 1, pyruvic acid, 2, dimethyl tartaric acid (dimer). B. Oxalacetic acid 0.05 M, 10 kGy. Legend: (1) pyruvic acid, (2) malonic, (3) succinic, (4) oxalacetic, (5) enol ester of oxalacetic, (6) carboxysuccinic, (7) unknown with traces of malic acid, (8, 9) dimers of oxalacetic acids. C.  $\alpha$ KG, 0.1M, 10 kGy. (1) pyruvic, (2) malonic, (3) succinic, (4)  $\alpha$ KG, and hydroxyglutaric, enol ester of  $\alpha$ KG, (6) glutaric, (7) tricarballylic, (8) citric, (9) dimers of  $\alpha$ KG

the systems under study, that dimerization and addition reactions are the dominant pathways in their radiolysis of the aqueous system, and some of the products increased in molecular weight concerning the target compound.

Table 3 presents some of the results for the  $\alpha$ -ketoglutaric acid. Other non-volatile products also were detected, but they were in minor proportion. Their mass spectra identified the radiolytic products, but for some of them, their  $G_0$  were not evaluated due that the peaks in the chromatograms were small (Fig. 3).

**Table 2** Products formed from the irradiation of  $\alpha$ -ketoacids

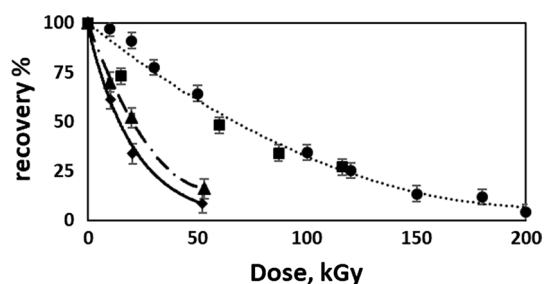
$\alpha$ KA	Saturated acid (Reaction 2)	Hydroxy acid (Reaction 3)	Dimer (Reaction 3a)
Pyruvic acid	Acetic acid (0.17) <sup>a</sup>	Lactic acid	Dimethyl-tartaric acid (0.24)
Oxalacetic acid	Propionic acid (not detected).	Malic acid	Dimer of Oxalacetic acid
$\alpha$ -Ketoglutaric acid	Succinic acid (0.21)	Hydroxy-glutaric acid	Dimers of succinic acid and $\alpha$ KG (0.103)

<sup>a</sup> $G_0$  values of formation in  $\mu\text{mol/J}$ . See Scheme 1 for the reactions 2, 3 and 3a

**Table 3** Product formed from the gamma radiolysis of  $\alpha$ -ketoglutaric acid (0.1 M) at pH acid, oxygen-free

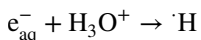
Compound	Detection	$G_0$
Malonic acid	GLC, GLC-MS	0.014
Succinic acid	GLC, GLC-MS	0.21
Hydroxy-glutaric acid	GLC, GLC-MS	0.22
$\alpha$ -Ketoglutaric acid	GLC, GLC-MS	-0.58
Tricarballic acid	GLC, GLC-MS	Traces
Citric acid	GLC, GLC-MS	0.0093
Dimers	GLC, GLC-MS	0.053

$G_0$  in  $\mu\text{mol/J}$

**Fig. 3** Decomposition of  $\alpha$ KA as function of irradiation dose. Legend: diamond—Pyruvic acid, triangle—oxalacetic acid, circle— $\alpha$ KG (measured by HPLC), square— $\alpha$ KG measured by (GLC)

Some of the possible pathways for the formation of the observed products are: (1) abstraction of a hydrogen of the  $\alpha$ KA molecule with a  $\cdot\text{H}/\cdot\text{OH}$  radical from the water radiolysis products; (2) addition of the  $\cdot\text{OH}$  radical to the enol form of the  $\alpha$ KA, yielding the saturated acid and carbon dioxide; (3) reduction of the keto group, yielding the corresponding alcohol; (4) addition of the  $e_{\text{aq}}^-$  to the alpha carbonyl group, yielding a diol; and (5) decarboxylation of the  $\alpha$ KA, yielding an aldehyde and carbon dioxide. Some of the products formed for these pathways were not observed, one reason may be their high reactivity toward irradiation as soon as they are formed, they decomposed and presented low yield of formation.

The pH of the solutions was naturally acidic, and in this condition, the  $e_{\text{aq}}^-$ —formed by the radiolysis of water was converted ( $\sim 98\%$ ) into an  $\cdot\text{H}$  radical by a reaction with  $\text{H}_3\text{O}^+$  [20].



The concentration of alpha ketoacids was sufficiently high to ensure complete scavenging of  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{H}$  radicals. At a pH of 2, approximately 88% of the acids are in an undissociated form [1]. This form is known to react efficiently with the radiolytic products of water ( $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{OH}$ , and  $e_{\text{aq}}^-$ ).

In these experiments, for oxalacetic acid and pyruvic acids, the ratio between the partial rate of hydrogen and

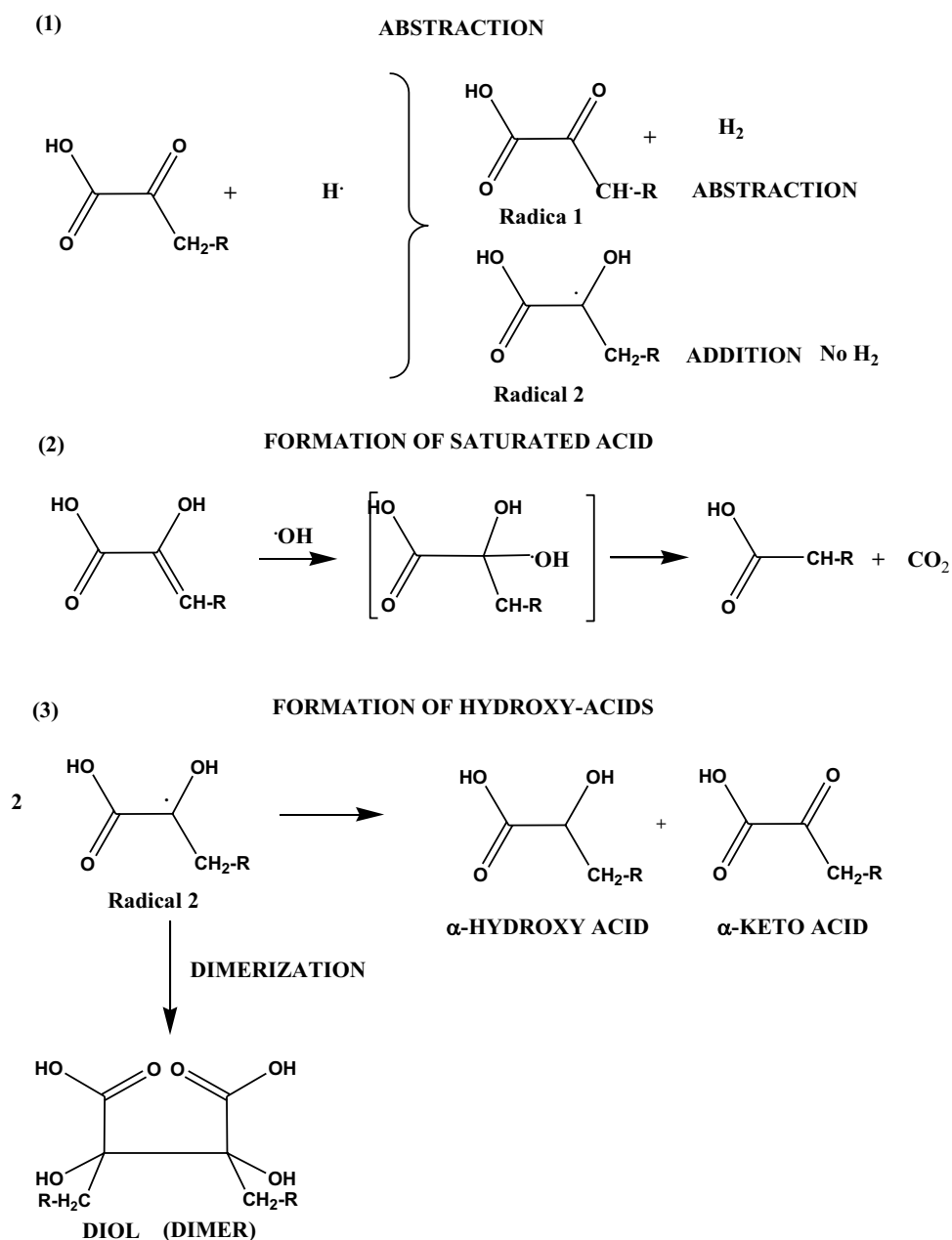
other reactions that do not yield  $\text{H}_2$  was determined by measuring the yield of hydrogen from irradiated solutions. From this, yield can be calculated according to [21], less than 1% reacted by an abstraction reaction and the primary fate of  $\cdot\text{H}$  radicals was by addition to the keto/enol forms of the  $\alpha$ KA. In acid media, the gamma radiolysis of ketoacids yields 2-hydroxy acids with the disappearance of the keto group.  $\alpha$ -ketoglutaric acid yielded 2-hydroxy-glutaric acid, and pyruvic acid yields lactic acid. Oxalacetic acid yields malic acid, but this compound is very reactive toward irradiation, and it was not observed.

The addition of  $\cdot\text{OH}$  to the double bond of the enol form of the  $\alpha$ KA can be in  $\text{C}_2$  or  $\text{C}_3$ , yielding two different compounds. However, the saturated acid was the most abundant. The compounds formed by this mechanism are acetic acid from pyruvic acid and succinic acid from  $\alpha$ -ketoglutaric acid. The compound formed was dose-dependent in the range studied and is susceptible toward the irradiation. For example, for  $\alpha$ KG at doses higher than 40 kGy, the main compound is succinic acid (the saturated acid), and after its accumulation, it began to compete for the water radiolytic products. The fate of succinic acid is the formation of its dimer. Some possible radiation mechanism is presented in Scheme 1.

The yield of carbon dioxide was high, indicating a decarboxylation process.

## Chemical evolution relevance

$\alpha$ KA and the acids related to the citric acid cycle are of paramount importance in biochemical pathways such as glycolysis, tricarboxylic acid cycle—processes possibly among the earliest in the development of life [22]. However, their abiotic synthesis is still challenging due to its high chemical reactivity. Recently, these compounds have been detected in carbonaceous meteorites, including Murchison, Murray and Allan Hills (ALH) 83102, as part of other acids such as hydroxy-carboxylic acids, and tricarboxylic acids [23]. This finding opens the possibility of a prebiotic source for these compounds from a distant source, besides local synthesis. For the formation of these compounds in extraterrestrial bodies, or on the Earth, it is necessary an energy source. A ubiquitous and important source of energy, may be radiation. The exposure of extraterrestrial bodies, such as meteorites, comets, or on the primitive Earth, to interstellar radiation, and radioactivity [11, 12] may affect the production/decomposition of those organic compounds (11). The irradiation of various starting compounds, including HCN, or simple carboxylic acids produced some compounds found in meteorites [2, 16, 24].

**Scheme 1** Possible reaction mechanism for the radiolysis of  $\alpha$ KA

To understand the role of  $\alpha$ KA and to consider the combinations formation/destruction of these kinds of molecules, the detailed study of their stability is essential. These studies showed that the selected keto acids are relatively stables in aqueous solutions, so all the changes observed in the samples were produced by the ionizing radiation. The radiolysis experiments show that the keto tautomer is, in general, more easily decomposed than its corresponding enol form.

## Conclusions

The radiation chemistry of an aqueous solution of alpha ketoacids acids at larger doses, such as those used in the present work, is of interest in chemical evolution studies to promote the formation of complex molecules and to study the stability of  $\alpha$ KA in the presence of a high radiation field simulating the primitive Earth. Under the conditions employed, alpha ketoacids decompose, forming a variety of carboxylic acids of biological importance. The results tend to substantiate that irradiation on the primitive Earth

could have contributed to the formation of bioorganic molecules before life itself.  $\alpha$ KA can be interconverted in other carboxylic acids related to the Krebs cycle and with a nitrogen source, for example with  $\text{NH}_3$  present during the irradiation can form amino acids. For chemical evolution processes, it is important to understand how these kinds of molecules may have become part of important pathways.

**Acknowledgements** This work was performed at Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. LRV thanks to Posgrado en Ciencias de la Tierra and CONACyT for the fellowship. The support of the project PAPIIT IN110919 is acknowledged. We thank Chem. Claudia C. Camargo Raya, M.Sc. Benjamín Leal Acevedo, Phys. Francisco García Flores, Tech. Mr. José Rangel and Mr. Martín Cruz.

## References

- Cooper AJL, Ginos JZ, Meister A (1983) Synthesis and properties of the  $\alpha$ -keto acids. *Chem Rev* 83:321–358
- Negrón-Mendoza A, Colín-García M, Ramos-Bernal S (2018) Radiolysis of succinic acid and its ammonium salt in aqueous solution: relevance in chemical evolution. *J Radioanal Nucl Chem* 318(3):2279–2284
- Aguilar-Ovando EY, Negrón-Mendoza A, Ramirez-Vazquez ML, Acosta-Fernández RC (2018) Ionizing radiation, an instrument in chemical evolution studies: scope and perspectives. *J Nucl Phys Mater Sci Radiat A* 6(1):99–101
- Negrón-Mendoza A, Albarrán G (1990) Synthesis of dimethyl-tartaric acid from aqueous solutions of pyruvic acid induced by  $\gamma$ -rays. *Int J Radiat Appl Instrum Part C* 35(4–6):469–472
- Ramírez L, Heredia A, Ramos-Bernal S, Negrón-Mendoza A (2017) The radiolysis of keto acids. In: 6th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, 17–22 September, ICC Jeju Jeju Island, Korea
- López-Islas A, Colín-García M, Negrón-Mendoza A (2018) Stability of aqueous formaldehyde under  $\gamma$  irradiation: prebiotic relevance. *Int J Astrobiol*. <https://doi.org/10.1017/S1473550418000368>
- Cruz-Castañeda J, Aguilar-Ovando E, Buhse T, Ramos-Bernal S, Meléndez-López A, Camargo-Raya C, Fuentes-Carreón C, Negrón-Mendoza A (2017) *J Radioanal Nucl Chem* 311(2):1135–1141
- Cruz-Castañeda J, Meléndez-López AL, Ramos-Bernal S, Negrón-Mendoza A (2017) Radiolysis of the glycolaldehyde- $\text{Na}^+$ montmorillonite and glycolaldehyde- $\text{Fe}^{3+}$ montmorillonite systems in aqueous suspension under gamma radiation fields: implications in chemical evolution. *J Nucl Phys Mater Sci Radiat A* 5(1):137–146
- Deamer D (2011) *First life: discovering the connection between stars, cells and how life began*. 1st edn. University of California Press, Oakland
- Gargaud M, Martin H, López-García P, Montmerle T, Pascar R (2012) *Young sun, early earth and the origins of life: lessons for astrobiology*. Springer, Berlín
- Draganić IG, Draganić ZD, Adloff JP (1993) *Radiation and radioactivity on earth and beyond*, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton
- Cataldo F, Ursini O, Angelini G, Iglesias-Groth S, Manchado A (2011) Radiolysis and radioracemization of 20 aminoacids from the beginning of the solar system. *Rend Fis Acc Lincei* 22:81–84
- Draganić IG, Draganić ZD (1971) *The radiation chemistry of water*. Academic Press, New York
- O'Donnell JH, Sangster DF (1970) *Principles of radiation chemistry*. Elsevier, New York
- Armarego WLF, Perrin DD (2000) *Purification of laboratory chemicals*, 4th edn. Butterworth-Heinemann, Oxford
- Negrón-Mendoza A, Draganić ZD, Navarro-Gonzales R, Draganić IG (1983) Aldehydes, ketones, and carboxylic acids formed radiolytically in aqueous solutions of cyanides and simple nitriles. *Radiat Res* 95:248–261
- Negrón-Mendoza A, Castillo-Rojas S, Torres JL (1984) Microdeterminación de gases disueltos en soluciones acuosas por cromatografía de gases. *Rev Soc Quim Mex* 28(1):21–24 (in Spanish)
- Montenegro P, Valente IM, Moreira Gonçalves L, Rodrigues JA, Araújo Barros A (2011) Single determination of  $\alpha$ -ketoglutaric acid and pyruvic acid in beer by HPLC with UV detection. *Anal Methods* 3:1207–1212
- Bednár J (1990) *The theoretical foundations of radiation chemistry*. Springer, Dordrecht
- Anbar M, Farhatatiz Ross A B (1975) Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution. II. Hydrogen atom. NSRDA US Department of Commerce, Washington
- Witter RA, Neta P (1973) Mode of reaction of hydrogen atoms with organic compounds in aqueous solution. *J Org Chem* 38(3):484–487
- Morowitz H (1992) *Beginnings of cellular life: metabolism recapitulates biogenesis*. Yale University Press, New Haven
- Cooper G, Reed C, Nguyen D, Carter M, Wang Y (2011) Detection and formation scenario of citric acid, pyruvic acid, and other possible metabolism precursors in carbonaceous meteorites. *PNAS* 18(34):14015–14020
- Colín-García M, Negrón-Mendoza A, Ramos-Bernal S (2009) Organics produced by irradiation of frozen and liquid HCN solutions: implications for chemical evolution studies. *Astrobiology* 9(3):279–288

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



## **Ionizing Radiation, an Instrument in Chemical Evolution Studies: Scope and Perspectives**

E Y Aguilar-Ovando<sup>1\*</sup>, A Negron-Mendoza<sup>1</sup>, M L Ramirez-Vazquez<sup>1,2</sup> and R C Acosta-Fernandez<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Nuclear Sciences, National Autonomous University of Mexico (UNAM), 04510 Mexico City, Mexico*

<sup>2</sup>*Postgraduate in Earth Sciences, National Autonomous University of Mexico (UNAM)*

<sup>3</sup>*Chemistry Faculty, National Autonomous University of Mexico (UNAM)*

\*Email: [ellen.aguilar@nucleares.unam.mx](mailto:ellen.aguilar@nucleares.unam.mx)

### ARTICLE INFORMATION

Received: June 16, 2018

Revised: July 02, 2018

Accepted: July 11, 2018

Published online: August 6, 2018

#### Keywords:

Chemical Evolution, Keto Acids, Ionizing Radiation.

DOI: [10.15415/jnp.2018.61017](https://doi.org/10.15415/jnp.2018.61017)

### ABSTRACT

The study of synthesis and stability of molecules in different environments it's been part of chemistry evolution and origin of life studies for more than 70 years. Various kinds of ionizing radiation have been analyzed as possible sources of energy for the transformations undergone by the first organic molecules. Now experimental and computational simulation approaches continue with different groups of organic molecules, in search for more information that help us to understand and reconstruct somehow the mechanisms that take place on early Earth and space. In that line, this paper presents first approach of keto acids stability to ionizing radiation, an interesting group of molecules involved in the Krebs cycle and glycolysis. Preliminary results obtained by HPLC/UV analysis of irradiating aqueous solutions of 5 keto acids ranging from 3 to 6 carbons with a <sup>60</sup>Co gamma ray source, using doses up to 53 kGy, show different stabilities and a general tendency of shifting the keto-enol equilibrium to the enol tautomer before decomposition.

## **1. Introduction**

Space and early Earth are hypothetical scenarios with environmental conditions that represent a challenge for the survival of simple organic molecules and their evolution into more complex ones. Organic molecules diluted into vast oceans and the presence of high radiation fields of ionizing radiation sources, like radioisotopes and cosmic rays, with high penetration capacity, might have made specially complicated for these first organic molecules to survive and react with each other to evolve [1]. Experimentation in this field has been made with different kinds of ionizing radiation. First, due to its ubiquity and abundance, the relevance of UV light was evaluated and its capacity of synthesis and degradation of molecules was experimentally evidenced, including its possible implications in the development of homochirality. Other forms of ionizing radiation were considered, even when they were relatively scarce and sometimes more destructive (due to their higher energies), because they were found to be able to penetrate deeper into matter and lead reactions where others can't [2].

Studies in radiation chemistry can provide a deeper insight into chemical processes that may be important for origin of life, such as that related to some relatively labile compounds like keto acids, that are part of apparently

ancient and critical metabolic processes [3]. To this end, we investigated the survival of keto acids exposed to a high radiation field in an aqueous solution. Keto acids are organic compounds that contain a carboxylic acid group and a ketone group (that stays in equilibrium with the hydrated form). Depending on structure, they can be typically alpha, beta and gamma keto acids. Keto acid and their derivatives are important compounds in biological systems. Alpha-keto acids are especially important in biology, as they are involved in the Krebs citric cycle and in glycolysis. Some other appear in a wide variety of anabolic pathways in metabolism, across living organisms, like the production of some alkaloids in plants, so, their synthesis and stability in environmental conditions is of paramount importance in chemical evolution [3,4].

Studies of their stability in primordial environments are scarce, especially those related to the stability in an aqueous medium at high temperatures or in the presence of high radiation fields. Compounds such as pyruvic acid, oxalacetic acid, citric acid, isocitric acid, alpha-ketoglutaric acid (all members of the citric acid cycle), and others have been just recently identified in extraterrestrial sources (in carbonaceous meteorites) and/or as low temperature (laboratory) reaction products of pyruvic acid [3,5,6], but



up to now, the abiotic synthesis of these compounds has not been fully understood, and their synthesis is at least difficult in prebiotic chemistry. Considering these combinations of factors, the detailed study of these kinds of molecules seems to be a promising way to understand the role of each one and reconstruct somehow the mechanisms that took place in the development of organic molecules that constituted life from the beginning.

## 2. Methodology

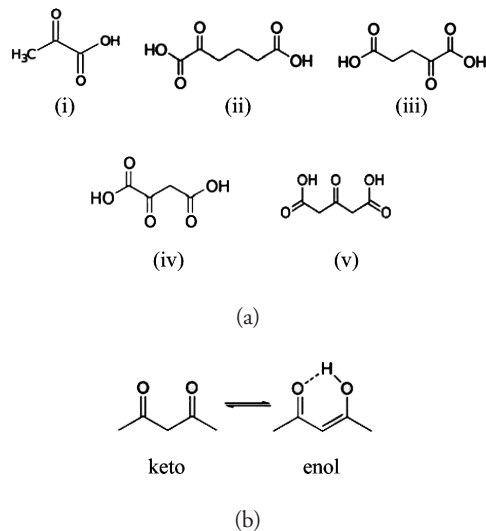
Aqueous solutions of 5 keto acids –pyruvic acid, oxalacetic acid, alpha-ketoglutaric acid, beta-ketoglutaric acid and 2-oxoadipic acid– were prepared in concentrations of 0.01 M and 0.001M at their natural pH values (6, 2, 3, 3 and 5, respectively). All were high purity standards from Sigma-Aldrich prepared in triple distilled water according to the techniques used in radiation chemistry [2]. The stability of these solutions was followed during 2 weeks using high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled with a UV light detector at 210 nm. Two different chromatography columns were used for the analysis: an anion exclusion column (Alltech, 300 × 7.8 mm, 1.0 mL/min of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.0015 M) and a C-8 column (Halo C8, 100 × 2.1 mm, 0.5 mL/min of water/methanol, 80:20).

After that period, solution samples were irradiated in absence of oxygen (removed by saturating the solutions with argon) by exposing them to different doses of gamma radiation from a cobalt-60 gamma-ray source (Gammabeam 651 PT) at an average fixed dose rate (170 Gy/min). The dose interval was from 0 to 53 kGy. All glassware used was previously treated with nitrating mixture and triple distilled water, and finally dried in a furnace at 300°C, according to Draganic and Draganic protocol for removing organic matter [7]. Samples were analyzed after irradiation by HPLC/UV. The peak areas were used to calculate results. To start identifying the radiolysis products, standards of other acids were also injected: citric, glyceric, maleic, malic, malonic, glutaric, lactic, succinic and hydroxyglutaric acids.

## 3. Results and Conclusions

The stability analysis of aqueous solutions of the five selected keto acids revealed that the samples do not decompose so easily in that conditions, so all the changes registered in the irradiated samples were effect of ionizing radiation. All five keto acids used in this research display the typical equilibrium between the keto-enol tautomers. Like for most of this kind

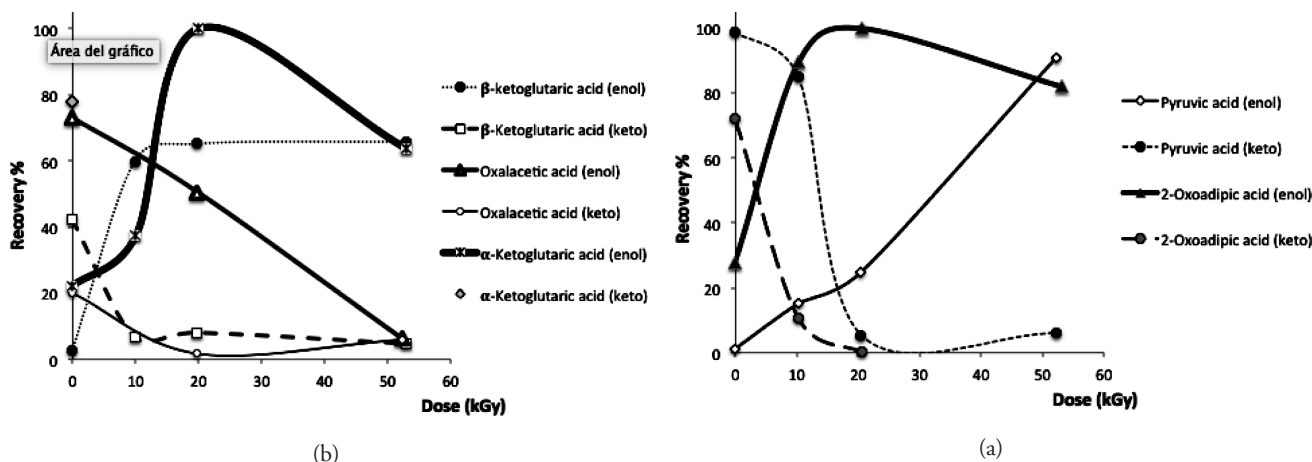
of isomers, equilibrium favors the keto tautomer, except in the oxalacetic acid and the beta-ketoglutaric acid, which present a special structure that allows the enol tautomer to be stabilized by resonance with a carboxylic group and the formation of an intramolecular hydrogen bonding. (Fig. 1)



**Figure 1.** (a) Structure of the five keto acids selected for the study: (i) pyruvic acid, (ii) 2-oxoadipic acid, (iii) alpha-ketoglutaric acid, (iv) oxalacetic acid, (v) beta-ketoglutaric acid; and (b) Structure of keto-enol tautomers of oxalacetic acid and beta-ketoglutaric acid that gives more stability to their enol tautomers.

The radiolysis experiments show that keto tautomers are in general more easily decomposed than the enol tautomers, (Fig. 2). It is also evident by these experiments that keto acids are in general quite resistant to ionizing radiation, and with the exception of the oxalacetic acid, they can stand high doses of gamma ray (less than 50% destruction of the keto acids was observed after a dose of 53 kGy). In particular, pyruvic acid is extremely resistant to radiation, as also observed in previous studies [8, 9]. Oxalacetic acid is rapidly decomposed by ionizing radiation. It is also regenerated in a minimal extent during the irradiation process, probably by the same mechanism reported previously for the pyruvic acid [2,8,9]: a H radical adds to the carbonyl group yielding a radical (reaction 1) that by disproportionation forms the corresponding alcohol, malic acid (identified by using chromatography standards) and regenerated oxalacetic acid (reaction 2). Malic acid seems to be very reactive and decomposes rapidly in this system; so it is only detectable in small amount around 20 kGy.





**Figure 2.** Effect of irradiation dose in the survival of aqueous solutions of keto acids: (a) pyruvic acid and 2-oxoadipic acid; (b) alpha-ketoglutaric acid, beta-ketoglutaric acid, and oxalacetic acid

That mechanism described before for the oxalacetic acid that might explain the presence of malic acid in the radiolytic products should operate for the alpha-ketoglutaric acid, producing hydroxyglutaric acid. However, by HPLC/UV technique it wasn't detected, so probably it is quite labile and it's easily decomposed by ionizing radiation and/or wasn't produced in a measurable extent by this analytical technique. Other products obtained by radiolysis of keto acids were spotted in small amounts among the irradiated samples, but there is need of more and different kind of analysis (like mass spectroscopy and gas chromatography) to fully identify them. For example, a little of lactic acid was observed after irradiating pyruvic acid with a dose of 53 kGy, as reported in previous researches [9]. Among the possible products to be identified in the samples can be the dimerization products (union of two radicals like the one described in reaction 1), and degradation products, like succinic, glyceric and glutaric acid.

#### 4. Remarks

These preliminary results show the ionizing radiation's general effect on keto acids, demonstrating that at their natural pH values, they are stable in aqueous solution and can stand doses up to 53 kGy without completely decomposing. Keto-enol tautomerism tends to favor the enol tautomer after irradiation. This kind of research gives clues to a better comprehension of the chemical evolution that originated life on our planet. Evaluating stability of certain organic molecules, like keto acids, which are not easily obtained by radiolysis of hydrogen cyanide and other carboxylic acids in prebiotic conditions, is important to understand how these kinds of molecules may have become part of important metabolic cycles. More experimentation with keto acids considering different

environmental conditions (different pH, dose, temperature) and additional analytical techniques may lead to more conclusions related to their probable prebiotic chemistry.

#### Acknowledgments

This work was supported by PAPPIT IN226817. One of us (M.L.R.V.) was supported by CONACYT fellowship. We thank to the Posgrado en Ciencias Químicas-UNAM. The technical support from C. Camargo, B. Leal, and F. Garcia-Flores is acknowledged.

#### References

- [1] L. Garzon and M. Garzon, *Origins Of Life And Evolution of Biospheres* **31**, (2001).
- [2] J. O'Donnell and D. Sangster, *Principles of Radiation Chemistry* (Edward Arnold, London, 1970), p. 176.
- [3] G. Cooper, C. Reed, D. Nguyen, M. Carter and Y. Wang, *Proceedings Of The National Academy Of Sciences* **108**, (2011).
- [4] A. Lehninger, D. Nelson and M. Cox, *Principles Of Biochemistry*, 6th ed. (W.H. Freeman, New York, 2013).
- [5] Z. Martins, *Elements* **7**, (2011).
- [6] M. Sephton, *Astronomy & Geophysics* **45**, (2004).
- [7] I. Draganic, Z. Draganic and J. Adloff, *Radiation And Radioactivity On Earth And Beyond* (CRC Press, Boca Raton, 1993).
- [8] R. Navarro-Gonzalez, A. Negron-Mendoza and G. Albarran, *Journal Of Chromatography A* **587**, (1991).
- [9] A. Negron-Mendoza, G. Albarran and S. Castillo-Rojas, *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry* **160**, (1992).