



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ENTRE LA L-
ALANINA Y LA HEMATITA EN CONDICIONES QUE
SIMULAN UN AMBIENTE PRIMIGENIO
TERRESTRE Y/O EXTRATERRESTRE**

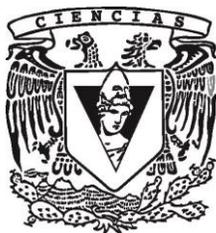
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**LICENCIADO EN CIENCIAS DE LA
TIERRA**

P R E S E N T A:

RODRIGO ZAMUDIO RAMÍREZ



**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. ADRIANA LETICIA MELÉNDEZ LÓPEZ**



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.

HOJA DE DATOS DEL JURADO

1. Datos del alumno:

Nombre del alumno: Rodrigo Zamudio Ramírez
Teléfono: 55-60-80-01-19
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Licenciatura en Ciencias de la Tierra
Número de cuenta: 314242091

2. Datos de la asesora:

Dra. Adriana Leticia Meléndez López

3. Jurado:

Presidenta: Dra. Alicia Negrón Mendoza

Vocal: Dr. Sergio Ramos Bernal

Secretaria: Dra. Adriana Leticia Meléndez López

Suplente: Dra. Karina Elizabeth Cervantes de la Cruz

Suplente: Dr. Alejandro Heredia Barbero

4. Datos de la tesis:

Título: Estudio de la interacción entre la L-alanina y la hematita en condiciones que simulan un ambiente primigenio terrestre y/o extraterrestre.

No. de páginas: 208

Año: 2022

AGRADECIMIENTOS

❖ *Agradecimientos académicos:*

A la Dra. Adriana Leticia Meléndez López por haber aceptado ser mi asesora, además de agradecerle por toda su ayuda, consejos y enseñanzas que me brindó, así como que, gracias a su apoyo, entusiasmo, guía y tiempo invertido, la realización de este trabajo fue posible, permitiéndome alcanzar este objetivo.

A la Dra. Alicia Negrón Mendoza por permitirme trabajar en su laboratorio y proporcionarme todas las herramientas necesarias para la elaboración de este proyecto, además de su apoyo, consejos y recomendaciones, así como formar parte de mi jurado.

Al Dr. Sergio Ramos Bernal por sus valiosos comentarios y recomendaciones y haber aceptado ser parte de mi jurado.

A la Dra. Karina Elizabeth Cervantes de la Cruz por todos los conocimientos que me otorgó a lo largo de la licenciatura, al igual que sus sugerencias, así como ayudarme a conseguir el mineral necesario para llevar a cabo este trabajo e igualmente, por ser miembro de mi jurado.

Al Dr. Alejandro Heredia Barbero por estar siempre dispuesto a ayudarme y guiarme, al igual que gracias a usted y al Dr. Sergio Ramos pude publicar mi primer artículo junto a otros compañeros, siendo esto una gran experiencia, además de agradecerle por aceptar ser integrante del jurado.

Al Dr. Jorge Armando Cruz Castañeda porque igualmente, gracias a su apoyo, análisis y comentarios, además de que los aprendizajes que me proporcionó junto a la Dra. Adriana Leticia durante la licenciatura me permitieron desarrollar esta investigación.

A la Q.F.B. Claudia Consuelo Camargo Raya puesto que siempre estuvo atenta a lo que necesitara, facilitándome de todos los instrumentos necesarios para que los experimentos realizados pudiesen llevarse a cabo, así como por su recomendaciones y observaciones.

A la Dra. María Guadalupe Cordero Tercero por haber sido mi tutora en la licenciatura, permitirme participar en mi primera actividad de divulgación de la ciencia, además de proveerme siempre de grandes consejos y enseñanzas.

A la Dra. Antígona Segura Peralta, debido a que los conocimientos adquiridos y aprendizajes recibidos gracias a usted me han sido de gran importancia.

Al Dr. Frank Raúl Gío Argáez por haberme dado su confianza y permitirme colaborar con usted, siendo este mi primer acercamiento a un trabajo en laboratorio, adquiriendo grandes conocimientos y experiencias.

A la Dra. Beatriz Ortega Guerrero, quien constantemente estuvo dispuesta a ayudarme y por todos los conocimientos que me proporcionó.

Al Ing. José Teodoro Hernández Treviño, ya que desde el primer momento me brindó su apoyo y su afecto, así como también estar continuamente atento y dispuesto para ayudarme ante cualquier problema que se me pudiera presentar.

A la M. C. Paola Molina Sevilla por estar siempre atenta y dispuesta a ayudarme y sus palabras de apoyo.

❖ *Agradecimientos institucionales:*

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), ya que me brindó los conocimientos y herramientas necesarias para mis estudios, además de todas las grandes experiencias que pude vivir al formar parte de ella, las cuales me serán útiles para el resto de mi vida, así como la convivencia con profesores y compañeros que siempre recordaré, pero, sobre todo, por permitirme estudiar la carrera que quería, cumpliendo este gran sueño.

Al Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) por permitirme formar parte de él, hacer uso de sus instalaciones y laboratorios a lo largo de la carrera y la convivencia con excelentes investigadores, quienes me proveyeron de grandes conocimientos y enseñanzas.

Al Laboratorio de Evolución Química del ICN por brindarme la oportunidad y herramientas necesarias para el desarrollo de este trabajo.

Al Taller de Mineralogía y Petrología del departamento de Física en la Facultad de Ciencias de la UNAM por proporcionarme el mineral utilizado para la realización de este trabajo.

❖ *Agradecimientos personales:*

A mis padres, por estar siempre presentes, apoyarme, guiarme y la dedicación que me han dado para alcanzar mis metas, así como por los valores y cariño que me han brindado, y proporcionarme de todo lo necesario para cumplir con este sueño, ambos son un gran ejemplo de vida y por quienes siempre lucharé para superarme y trato de ser una mejor persona cada día, ya que son lo más importante que tengo.

A mis hermanos por la ayuda que me llegaron a brindar.

A mi abuela Toña con quien pasé momentos inolvidables y que siempre tendré en mi mente, sé que esto te hubiera hecho sentir muy orgullosa, pero en cada meta que cumpla, te tengo presente y te lo dedico.

A mi abuela Tere, que, a pesar de no haberte conocido, sé que siempre me hubieras ayudado y estarías feliz por esto.

A mi abuelo Horacio, quien me mostró que con esfuerzo puedes lograr lo que quieres a pesar de las dificultades que se puedan presentar.

A todos los familiares y compañeros que me apoyaron durante este trayecto.

A todos mis profesores que me han acompañado a lo largo de esta etapa de mi vida, desde el kínder, primaria, secundaria, preparatoria y universidad, ya que sus enseñanzas me permitieron ser una mejor persona, además de brindarme los conocimientos y experiencias necesarias para cumplir esta meta, debido a que me mostraron su aprecio y apoyo, y aunque en algunos momentos se me presentaron situaciones difíciles, sé que podía contar con cada uno de ustedes para superarlo, fortaleciéndome.

ÍNDICE GENERAL

<i>HOJA DE DATOS DEL JURADO</i>	<i>ii</i>
<i>AGRADECIMIENTOS</i>	<i>iii</i>
<i>ÍNDICE GENERAL</i>	<i>vii</i>
<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i>	<i>x</i>
<i>ÍNDICE DE TABLAS</i>	<i>xv</i>
<i>ÍNDICE DE ABREVIATURAS</i>	<i>xvi</i>
<i>RESUMEN</i>	<i>xviii</i>
<i>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</i>	<i>1</i>
1. Introducción	1
1. 1. El origen de la vida	7
1. 1. 1. Enfoque genético: “Mundo del ARN”	8
1. 1. 2. Enfoque metabólico: “Mundo del hierro-azufre (Fe-S)”	11
1. 1. 3. Evolución química	14
1. 1. 4. Síntesis y estabilidad de compuestos de importancia biológica y prebiológica	15
1. 2. Materia orgánica	18
1. 2. 1. La importancia de los aminoácidos para el origen de la vida	19
1. 2. 2. Alanina	25
1. 2. 3. Síntesis de la alanina	27
1. 2. 4. ¿Dónde hay alanina en el Universo?	33
1. 2. 4. 1. Cometas	33
1. 2. 4. 2. Meteoritas	37
1. 2. 4. 3. Satélites del Sistema Solar	43
1. 3. Sitio geológico	47
1. 3. 1. Evolución geológica de la Tierra	48
1. 3. 2. Condiciones de la Tierra primigenia	50
1. 3. 2. 1. Atmósfera	51
1. 3. 2. 2. Océanos	53
1. 3. 2. 3. Litósfera	58
1. 4. Importancia de las superficies minerales para el origen de la vida	60
1. 4. 1. Importancia del hierro para el origen de la vida	63

1. 4. 2. Óxidos de Hierro.....	64
1. 4. 3. Formación del Fe ³⁺ en la Tierra primigenia y cuerpos extraterrestres.....	68
1. 4. 4. Hematita	73
1. 4. 5. ¿Dónde hay hematita en el Universo?	76
1. 4. 5. 1. Luna.....	76
1. 4. 5. 2. Marte	78
1. 4. 5. 3. Venus	85
1. 4. 5. 4. Meteoritas.....	87
1. 5. Algunos procesos de interacción entre la materia orgánica y los minerales	90
1. 5. 1. Fisisorción.....	91
1. 5. 2. Quimisorción.....	91
1. 5. 3. Catálisis.....	92
1. 6. Energía	96
1. 6. 1. Descargas eléctricas y radiación solar UV	97
1. 6. 2. Radiación ionizante.....	100
1. 6. 3. Impacto de asteroides	101
1. 6. 4. Manantiales hidrotermales	105
1. 6. 5. Volcanes.....	109

CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS..... 115

2. Justificación	115
2. 1. Hipótesis.....	116
2. 2. Objetivo general.....	116
2. 3. Objetivos particulares.....	116

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA..... 117

3. Materiales, reactivos, instrumentación analítica y desarrollo experimental.....	117
3. 1. Materiales	117
3. 2. Reactivos	118
3. 3. 1. Análisis de los analitos en disolución acuosa	120
3. 3. 2. Análisis de los analitos en estado sólido	122
3. 4. Desarrollo experimental	124
3. 4. 1. Preparación de las muestras	124
3. 4. 1. 1. Lavado del mineral.....	124
3. 4. 1. 2. Curvas de calibración de la alanina por HPLC-MS.....	125
3. 4. 1. 3. Adsorción de alanina en hematita con y sin O ₂	125
3. 4. 2. Experimentos con cloruros de hierro	127

CAPÍTULO 4: RESULTADOS 128

4. Resultados experimentales	128
4. 1. Caracterización del mineral	128

4. 2. Curvas de calibración por HPLC-MS	129
4. 2. 1. pH 2.....	130
4. 2. 2. pH 6.....	132
4. 2. 3. pH 9.....	134
4. 3. Adsorción de L-alanina en presencia y ausencia de O ₂	135
4. 3. 1. pH 2.....	136
4. 3. 2. pH 6.....	137
4. 3. 3. pH 9.....	138
4. 4. Curvas de adsorción en presencia y ausencia de O ₂	140
4. 5. Cromatografía de Gases-Masas (GC-MS)	142
4. 6. Espectros infrarrojos	144
4. 6. 1. Sustancias puras.....	144
4. 6. 1. 1. L-alanina	144
4. 6. 1. 2. Etilamina	145
4. 6. 2. Sedimentos obtenidos después de la interacción L-alanina-hematita	146
4. 6. 2. 2. pH 6.....	148
4. 6. 2. 3. pH 9.....	150
4. 7. Experimentos con cloruros de hierro	152
4. 7. 1. Cloruro de hierro (II) - (FeCl ₂).....	152
4. 7. 2. Cloruro de hierro (III) - (FeCl ₃)	153

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS **155**

5. 1. Caracterización del mineral	155
5. 2. HPLC-MS	155
5. 3. GC-MS	156
5. 4. Espectroscopía infrarroja (FT-IR-ATR).....	157
5. 5. Catálisis heterogénea oxidativa.....	158

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES **168**

REFERENCIAS **171**

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

- Figura 1. 1.** a) Alfonso Luis Herrera trabajando en su laboratorio, *ca.* 1926; b) diversos colpoides y c) diversos sulfobios, ambos descritos por Alfonso Herrera. Modificado de: (Herrera, 1932; Fritz, 2018). _____ 5
- Figura 1. 2.** Estructura del ARN. a) Representación de la cadena sencilla del ARN y b) composición química del ARN en el que se muestra de forma esquemática la secuencia 5'-CGAU-3', la posición de la ribosa (en gris), el grupo fosfato (azul) y de la base en el RNA (colores distintos según la base), apreciándose las purinas (dos anillos) y las pirimidinas (un anillo). El enlace entre nucleótidos es un enlace fosfodiéster. Las cargas negativas son compensadas por iones positivos en el medio (p. ej. K⁺, Mg²⁺, Na⁺). Modificado de: (Dotu *et al.*, 2018). _____ 9
- Figura 1. 3.** Representación de la hipótesis del mundo de ARN. Modificado de: <http://ib.bioninja.com.au/standard-level/topic-1-cell-biology/15-the-origin-of-cells/rna-world-hypothesis.html>. _____ 11
- Figura 1. 4.** Representación de la hipótesis del mundo de Fe-S propuesta por Wächtershäuser. Tomado de: (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003). _____ 12
- Figura 1. 5.** Ciclo de Krebs inverso propuesto por Wächtershäuser en la superficie del catalizador de Fe-S cerca de los manantiales hidrotermales calientes. Modificado de: (Lambert, 2015). _____ 13
- Figura 1. 6.** a) Representación gráfica sobre el mecanismo probable de síntesis abiótica de biopolímeros en la Tierra primigenia y b) En la primera columna se muestra los posibles gases que pudieron estar presentes en la Tierra primigenia, los cuales a partir de diversas fuentes de energía (segunda columna) pueden formar diversos monómeros (columna 3), los cuales, si siguen estando sometidos a fuentes de energía (columna 4) darían lugar a macromoléculas (columna 5) de gran importancia para el surgimiento de la vida. Tomado de: (Lazcano-Araujo, 1994). _____ 16
- Figura 1. 7.** Estructura general de un aminoácido, constituido por un carbono alfa al cuál se unen un grupo funcional amino, uno carboxilo, un hidrógeno y un sustituyente R o cadena lateral. Tomado de: (http://red.unal.edu.co/cursos/ciencias/mtria_ensenanza/proteinas/html/contenidos_05.html). _____ 19
- Figura 1. 8.** Representación del proceso de desprotonación (comportándose como ácido) protonación (comportándose como base) y formación de la forma zwitteriónica de un aminoácido, así como la determinación del punto isoeléctrico. Tomado de: http://red.unal.edu.co/cursos/ciencias/mtria_ensenanza/proteinas/html/contenidos_05.html. _____ 21
- Figura 1. 9.** Comportamiento de un aminoácido como base en medio ácido. Tomado de: (Moreno, 2015). 22
- Figura 1. 10.** Comportamiento de un aminoácido como ácido en medio básico. Tomado de: (Moreno, 2015). _____ 22
- Figura 1. 11.** Estructura química de la L-alanina y la D-alanina. _____ 23
- Figura 1. 12.** Estructura química de la alanina. _____ 25
- Figura 1. 13.** Forma zwitterionica del aminoácido de alanina. Tomado de: http://red.unal.edu.co/cursos/ciencias/mtria_ensenanza/proteinas/html/contenidos_05.html. _____ 26
- Figura 1. 14.** Curva de titulación de la alanina, a partir de la cual se determina el valor del punto isoeléctrico del aminoácido (en disolución básica, el aminoácido es desprotonado actuando principalmente como un anión, mientras que, en disolución ácida, la alanina es protonada, existiendo principalmente como catión). Tomado de: (<https://slideplayer.es/slide/5250393/>). _____ 26
- Figura 1. 15.** Síntesis de Strecker. Modificado de: (Ohkouchi & Takano, 2013). _____ 27
- Figura 1. 16.** Serie temporal del experimento de Stanley Miller realizado en su laboratorio por sus estudiantes y Jeffrey L. Bada alrededor de 1997 y 1998, el cuál muestra la acumulación de aminoácidos y compuestos orgánicos. Tomado de: (Bada *et al.*, 2015). _____ 28

Figura 1. 17. Cromatograma de papel que muestra los aminoácidos reportados en el experimento de Stanley Miller. Tomado de: (Miller, 1953).	29
Figura 1. 18. Reacción Fischer-Tropsch. Modificado de: (Ohkouchi & Takano, 2013).	31
Figura 1. 19. Aminación reductora de piruvato a alanina y/o reducción de piruvato a lactato en presencia de hidróxidos de hierro. Los rendimientos relativos de cada producto dependen del pH y la relación Fe^{2+} : Fe^{3+} en el precipitado de hidróxido de hierro. Modificado de: (Barge <i>et al.</i> , 2019).	33
Figura 1. 20. Ubicación del cinturón de asteroides, el cinturón de Kuiper y la nube de Oort, estos últimos dos, es de donde provienen la mayoría de los cometas. Tomado de: (Rubiera, 2018).	34
Figura 1. 21. Imágenes de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de granos del cometa Wild 2. (A) Vista del aerogel comprimido y vesicular fundido que rodea los granos y el revestimiento de las paredes de la muestra. Los objetos de color gris oscuro y negro son silicatos mezclados, metal Fe-Ni y sulfuros de Fe-Ni. (B) Grano de Wild 2 compuesto predominantemente de forsterita y sulfuros de Fe, cubierto por aerogel comprimido a derretido. (C) Cuerpo vidrioso de la muestra 10 de Wild 2, que se asemeja a un vidrio con incrustaciones de metales y sulfuros (GEM); Las inclusiones oscuras redondeadas son predominantemente metal Fe-Ni, sulfuros de Fe-Ni y silicatos ferromagnesianos. (D) GEM de partículas de polvo interplanetario (IDP) condritico anhidro; Las inclusiones oscuras redondeadas son predominantemente metal Fe-Ni, sulfuros de Fe-Ni y silicatos ferromagnesianos. Modificado de: (Zolensky <i>et al.</i> , 2006).	36
Figura 1. 22. Mecanismo propuesto para la formación de alanina a partir de la glicina. Tomado de: (Meléndez, 2018).	37
Figura 1. 23. Fotografía de un cóndrulo de la meteorita Allende. El cóndrulo se muestra en luz polarizada que lo hace fácil de distinguir los minerales constituyentes. La mayoría de los cóndrulos consisten en olivino o piroxeno y se cree que se han formado por el derretimiento del polvo primordial durante la primera parte de formación del Sistema Solar. Tomado de: (Andersen & Haack, 2005).	38
Figura 1. 24. A) Fragmento de la condrita carbonosa Allende. La meteorita está compuesto de polvo oscuro de grano fino, inclusiones esféricas de tamaño milimétrico (cóndrulos) e inclusiones blancas conocidas como inclusiones ricas en calcio y aluminio (CAI). B) Parte pulida de la meteorita Allende que revela cóndrulos incluidos conformados de silicato y metal. Los cóndrulos se enfriaron en una escala de tiempo de minutos y luego se agregaron con otros minerales para formar las condritas. Modificado de: (Andersen & Haack, 2005).	39
Figura 1. 25. Síntesis de Strecker para la producción de alanina. Modificado de: https://wps.prenhall.com/wps/media/objects/340/348272/wade_ch24.html .	40
Figura 1. 26. Aminoácidos en extractos de agua detectados en fragmentos de la meteorita Murchison antes y después de hidrólisis ácida. Modificado de: (Ohkouchi & Takano, 2013).	42
Figura 1. 27. Cronograma de iones totales de aminoácidos de un extracto de agua de la meteorita Murchison desalado. La línea de puntos es una traza de un solo ión (m/z 180). Los aminoácidos se identificaron a partir de espectros de masas. 1, D-alanina; 2, Ácido 2, 2-amino-2-etilbutanoico; 3, L-alanina; 4, isómero de metil prolina o aminoácido C6 acíclico insaturado; 5, DL-2-metil Norvalina; 6, DL-N-metil alanina; 7, aminoácido C4 insaturado; 8, sarcosina. Modificado de: (Pizzarello & Cronin, 1998).	43
Figura 1. 28. Microscopía óptica a) y microscopía electrónica de barrido (b-d) de tolinas de chispa calentadas a 920°C. Las partículas más pequeñas en d) son del tamaño de un grano interestelar. También se muestra (e-f) la estructura bastante diferente de las tolinas UV sin S elemental, probablemente ricas en puentes de disulfuro. Tomado de: (Sagan & Khare, 1979).	44
Figura 1. 29. Formación de tolinas en la atmósfera de Saturno. Tomado de: https://eltamiz.com/2014/03/13/el-sistema-solar-titan-ii/ .	45
Figura 1. 30. Formación de glicina o alanina mediante la síntesis de Strecker que podría llevarse a cabo en Titán. Modificado de: (Saxena, 2010).	46
Figura 1. 31. Línea de tiempo en la que se muestran las limitaciones astrofísicas que restringen el tiempo del límite de habitabilidad y las firmas biológicas que restringen el tiempo del límite de biofirmas. El límite de habitabilidad aún está un poco restringido por la incertidumbre sobre si existió el Bombardeo Intenso Tardío. Modificado de: (Pearce <i>et al.</i> , 2018).	49
Figura 1. 32. Posible escenario de la Tierra primigenia. Tomado de: (Lazcano-Araujo, 1994).	50

Figura 1. 33. Evolución de la composición química de la atmósfera terrestre. Modificado de: (Evolution of the Atmosphere History, Composition, Changes, & Facts Britannica, 2008).	53
Figura 1. 34. Litósfera conformada por la corteza oceánica y corteza continental que se mueven sobre la astenósfera, originando la tectónica de placas y volcanes. Modificado de: https://www.kids-fun-science.com/asthenosphere.html .	59
Figura 1. 35. Estructura del óxido de hierro (Fe^{2+}). Tomado de: (Acevedo-Sandoval <i>et al.</i> , 2004).	64
Figura 1. 36. Representación de la obtención de una carga cero total en la interfaz del óxido de hierro cuando el número de sitios superficiales negativos es igual al número de sitios de superficie positivos. (1a) con carga +3 y -3; (1b) con carga +1 y -1. Tomado de: (Herbillon, 1988).	66
Figura 1. 37. a) Reacción donde hay un incremento de la carga positiva en el sólido bajo pH ácido; y b) Reacción con incremento de carga negativo en condiciones de pH alcalino. Tomado de: (Ayora, 2013).	67
Figura 1. 38. Fotooxidación por luz del Fe^{2+} para generar Fe^{3+} en agua a $\text{pH} < 3.5$ (1a), el posterior proceso de hidrólisis Fe^{3+} (1b) y su precipitación (1c). Tomado de: (Braterman <i>et al.</i> , 1984).	69
Figura 1. 39. Fotooxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} a valores de pH ($6.7 < \text{pH} < 8$). Tomado de: (Olson & Pierson, 1986).	70
Figura 1. 40. Representación del ciclo catalítico de la reacción Haber Weiss. 1) Reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} con ayuda de $\bullet\text{O}_2^-$; 2) reacción de Fenton donde el Fe^{2+} en presencia de H_2O_2 se oxida a Fe^{3+} ; 3) Generación de $\bullet\text{OH}$ a partir de H_2O_2 y $\bullet\text{O}_2^-$. Tomado de: (Lasne <i>et al.</i> , 2016).	71
Figura 1. 41. Esquema de las posibles capas de oxidación del regolito marciano, así como la representación de la reacción Haber-Weiss y de la reacción Fenton que se llevaría en Marte. Modificado de: (Lasne <i>et al.</i> , 2016).	71
Figura 1. 42. Oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} en condiciones de agua supercrítica, alcalina (9-14) y anóxica. La química prebiótica se desencadena por la liberación de H_2 . Diss= disuelto, g= gas. Modificado de: (Bassez, 2018).	72
Figura 1. 43. Estructura de la celda cristalina de la hematita. Tomado de: (Ayora, 2013).	73
Figura 1. 44. Transformación de goethita a hematita, liberando agua. Tomado de: (Curo & Rojas, 2017).	74
Figura 1. 45. Transformación de ferrihidrita a hematita, liberando agua. Tomado de: (Cudennec & Lecerf, 2006).	75
Figura 1. 46. Profundidad de Banda Integrada (IBD) cerca de $0.85 \mu\text{m}$ en las regiones polares norte y sur de 75° a 90° . La IBD a $0.85 \mu\text{m}$ es utilizada como un indicador de la presencia de hematita se superpone en todos los mapas M^3 examinados píxeles (azul) en ambos polos; las regiones negras indican una falta de datos M^3 de alta calidad. Tomado de: (Li <i>et al.</i> , 2020).	77
Figura 1. 47. Distribución global de hematita en Marte usando el TES en la aeronave Mars Global Surveyor (imagen superior). Vista de primer plano de la abundancia de hematita en Sinus Meridiani (imagen inferior). Modificado de: (Misra & Acosta-Maeda, 2018).	80
Figura 1. 48. Mapa que muestra la ubicación de los siete rovers y módulos de aterrizaje que llegaron a la superficie de Marte y operaron allí con éxito. Tomado de (Watters <i>et al.</i> , 2017).	81
Figura 1. 49. Observación de esférulas de hematita en Meridiani, Marte, por el rover Opportunity. Tomado de: (Misra & Acosta-Maeda, 2018).	82
Figura 1. 50. Muestras análogas de concreciones de arenisca en la Tierra durante el Jurásico, halladas en el sur de Utah. También se muestra una bola de acero de 6.4 mm de diámetro como referencia de tamaño. Tomado de: (Misra & Acosta-Maeda, 2018).	83
Figura 1. 51. Observación de esférulas de hematita en Meridiani, Marte, por el rover Opportunity. Tomado de: (Misra & Acosta-Maeda, 2018).	84
Figura 1. 52. Oxidación de la magnetita a hematita expresado en términos de gas de carbono. Modificado de: (Gilmore <i>et al.</i> , 2017).	86
Figura 1. 53. Fotografías de la superficie de Venus enviadas por Venera 9 (imagen inferior izquierda) y su coloración (imagen superior izquierda), así como de Venera 10 (imagen inferior derecha) y su respectiva coloración (imagen superior derecha). Tomado de (https://www.planetary.org/space-images/rectified-vs-original-venera-9-and-10-panoramas-colorized).	87

Figura 1. 54. Representación esquemática de los supuestos ciclos geoquímicos del carbono en la Tierra primigenia. El CO ₂ es liberado por procesos volcánicos y metamórficos que descarbonizan el fondo marino degradado. El carbono se elimina del océano y la atmósfera mediante la interacción hidrotermal con el fondo del mar. El símbolo 'M' se refiere a los cationes con los que puede reaccionar el carbonato. Tomado de: (Walker, 1985).	99
Figura 1. 55. Estructura de un cráter de impacto grande. Modificado de: (Osinski <i>et al.</i> , 2020b).	103
Figura 1. 56. Representación de un cráter de impacto complejo durante la fase hidrotermal. Si las condiciones lo permiten, se puede desarrollar un sistema hidrotermal y un lago de cráter, junto con varios otros hábitats como los endolíticos. Modificado de: (Osinski <i>et al.</i> , 2020b).	105
Figura 1. 57. Diagrama en el que se muestra la hipótesis de Russell sobre el origen de la vida en un manantial hidrotermal, en donde está presente una celda de circulación de agua por convección dentro del sustrato oceánico, la cual se genera cuando el agua marina fría desciende hasta llegar a una fuente magmática de calor donde se calienta, con lo que adquiere el poder de lixiviar las rocas del piso oceánico llevando en disolución a la superficie del mismo los componentes que precipitan como sulfuros metálicos en cuyos poros se acumulan componentes orgánicos, en condiciones favorables para su evolución hasta la formación de los primeros organismos. Tomado de: (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003).	108
Figura 1. 58. Escenario del ciclo de hidratación-deshidratación que muestra cómo las membranas y los polímeros pueden autoensamblarse y evolucionar impulsados por las condiciones volcánicas o hidrotermales fluctuantes en la Tierra primigenia. Nota: Progenote se refiere a un tipo primitivo de organismo vivo precelular, que teóricamente precedió a las células procariontes. Modificado de: (Damer & Deamer, 2020).	112
Figura 1. 59. Posible evolución que pudo haber seguido el surgimiento de la vida en charcas volcánicas. Modificado de: (Damer & Deamer, 2020).	114

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

Figura 3. 1. Mineral de hematita utilizado en los experimentos.	119
Figura 3. 2. Centrífuga utilizada para la decantación del sólido y obtener el sobrenadante.	120
Figura 3. 3. Cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia-espectrometría de masas (HPLC-MS).	121
Figura 3. 4. Cromatógrafo de gases-masas (GC-MS).	122
Figura 3. 5. Espectrómetro de Infrarrojo (FT-IR-ATR).	122
Figura 3. 6. Diagrama en el cual se representa las estrategias experimentales utilizadas para determinar una posible interacción entre la L-alanina y la hematita bajo diferentes condiciones.	123

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

Figura 4. 1. Espectro infrarrojo del mineral de hematita (α -Fe ₂ O ₃).	129
Figura 4. 2. Traza total de iones obtenido después de inyectar 20 μ L de una muestra después de realizar un experimento de adsorción a pH 2 con oxígeno.	130
Figura 4. 3. Curva de calibración a pH 2.	132
Figura 4. 4. Curva de calibración a pH 6.	133
Figura 4. 5. Curva de calibración a pH 9.	135
Figura 4. 6. Adsorción de L-alanina en la hematita con O ₂ a los tres distintos valores de pH (2, 6 y 9) respecto al tiempo.	141

Figura 4. 7. Adsorción de L-alanina en la hematita sin O ₂ a los tres distintos valores de pH (2, 6 y 9) respecto al tiempo.	141
Figura 4. 8. Porcentaje promedio de adsorción de L-alanina en los tres distintos valores de pH analizados con y sin O ₂ .	142
Figura 4. 9. Análisis resultante de la interacción entre la L-alanina con la hematita, en el que se aprecia: a) traza total de iones y b) espectro de fragmentación del CO ₂ .	143
Figura 4. 10. Análisis resultante de la interacción entre la L-alanina con la hematita, en el que se aprecia: a) traza total de iones y b) espectro de fragmentación del CO ₂ .	143
Figura 4. 11. Espectro infrarrojo de la L-alanina.	145
Figura 4. 12. Espectro infrarrojo de la etilamina.	146
Figura 4. 13. Espectro infrarrojo de la interacción entre la L-alanina con la hematita bajo condiciones de pH 2 a) en presencia de O ₂ y b) en ausencia de O ₂ .	148
Figura 4. 14. Espectro infrarrojo de la interacción entre la L-alanina con la hematita bajo condiciones de pH 6 a) en presencia de O ₂ y b) en ausencia de O ₂ .	150
Figura 4. 15. Espectro infrarrojo de la interacción entre la L-alanina con la hematita bajo condiciones de pH 9 a) en presencia de O ₂ y b) en ausencia de O ₂ .	151
Figura 4. 16. Análisis resultante de la interacción entre la L-alanina y el FeCl ₂ , observándose la traza total de iones.	153
Figura 4. 17. Análisis resultante de la interacción entre la L-alanina y el FeCl ₃ , observándose los patrones de fragmentación del CO ₂ y la etilamina.	154

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Figura 5. 1. Mecanismo de interacción propuesto para la catálisis heterogénea oxidativa que se llevaría a cabo entre la L-alanina y la hematita bajo las condiciones analizadas en este trabajo, dando como resultado un proceso de descarboxilación del aminoácido, generando como productos etilamina y CO ₂ .	158
Figura 5. 2. Esquema propuesto para la reacción de catálisis heterogénea oxidativa entre la L-alanina y la hematita. a) Interacción entre la L-alanina y la superficie de hematita; b) proceso de descarboxilación debido a la catálisis por parte del Fe ³⁺ ; y c) se genera la quimisorción de la amina producida (etilamina) como producto, además de CO ₂ . Adaptado de: (Sharghi <i>et al.</i> , 2010).	160
Figura 5. 3. Diagrama de equilibrio de minerales de hierro (pH – Eh), así como los campos de estabilidad del ión ferroso (Fe ²⁺) y férrico (Fe ³⁺). Tomado de: (Hernández, 2018).	161
Figura 5. 4. Diagrama de especies de la alanina para la determinación de su punto isoeléctrico. Modificado de: https://www2.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/isoelectric-point.pdf .	162
Figura 5. 5. Comportamiento de las cargas de la alanina en un medio ácido, neutro y básico. Tomado de: (Velasco Santos <i>et al.</i> , 2003).	163

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Tabla 1. 1. Monómeros y los respectivos polímeros que forman, los cuales son esenciales para la vida. ____	19
Tabla 1. 2. Compuestos orgánicos detectados en el experimento de Stanley Miller de 1958. Tomado de (Bada <i>et al.</i> , 2015). _____	30
Tabla 1. 3. Distribución por fracción de masa de los principales componentes químicos del núcleo de un cometa: (a) derivado de los volátiles del cometa, (b) derivado de los mantos de hielo en polvo. Modificado de: (Greenberg & Li, 1999). _____	35
Tabla 1. 4. Isótopos ligeros y pesados de cinco elementos y sus proporciones en el medio. Tomado de: (Fry, 2006). _____	41
Tabla 1. 5. Compuestos orgánicos detectados en tolinas que simularon la atmósfera de los satélites de Titán y Tritón al someterlas a descargas eléctricas. Notas: t= trazas y n.d= no detectado. *Tomado de: (Khare <i>et al.</i> , 1986; McDonald <i>et al.</i> , 1994). _____	47
Tabla 1. 6. Algunos trabajos de química prebiótica utilizando hematita y sus resultados. _____	88
Tabla 1.7. Fuentes actuales de energía promediadas sobre la Tierra. Tomado de: (Miller <i>et al.</i> , 1976). ____	97

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

Tabla 4. 1. Resultados empleados para realizar la curva de calibración de L-alanina a pH 2. En la tabla se muestra la concentración de L-alanina utilizada y el promedio del área bajo la curva después de realizar cinco inyecciones por cada valor de concentración. _____	131
Tabla 4. 2. Resultados empleados para realizar la curva de calibración de L-alanina a pH 6. En la tabla se muestra la concentración de L-alanina utilizada y el promedio del área bajo la curva después de realizar cinco inyecciones por cada valor de concentración. _____	133
Tabla 4. 3. Resultados empleados para realizar la curva de calibración de L-alanina a pH 9. En la tabla se muestra la concentración de L-alanina utilizada y el promedio del área bajo la curva después de realizar cinco inyecciones por cada valor de concentración. _____	134
Tabla 4. 4. Porcentaje de L-alanina presente en el remanente a pH - 2 en presencia y ausencia de O ₂ respecto al tiempo. _____	136
Tabla 4. 5. Porcentaje de L-alanina adsorbida en la hematita a pH - 2 en presencia y ausencia de O ₂ respecto al tiempo. _____	137
Tabla 4. 6. Porcentaje de L-alanina presente en el remanente a pH-6 en presencia y ausencia de O ₂ respecto al tiempo. _____	138
Tabla 4. 7. Porcentaje de L-alanina adsorbida en la a pH - 6 en presencia y ausencia de O ₂ respecto al tiempo. _____	138
Tabla 4. 8. Porcentaje de L-alanina presente en el remanente a pH-9 en presencia y ausencia de O ₂ respecto al tiempo. _____	139
Tabla 4. 9. Porcentaje de L-alanina adsorbida en la hematita a pH-9 en presencia y ausencia de O ₂ respecto al tiempo. _____	139
Tabla 4. 10. Resultados de alanina remanente después de ponerla en contacto con FeCl ₃ desde los 15 minutos se obtuvo solo el 13.3% de remanente. _____	153

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

Abreviaturas:

atm	Atmósferas (unidad de presión - 1 atm = 101 325 pascales)
IMA	Asociación Internacional de Mineralogía
BIF's	Formaciones de hierro bandeado
CAI	Incrustaciones de calcio y aluminio
MGS	Mars Global Surveyor
Ma	Millones de años
MPa	Mega Pascales (10 ⁶ pascales)
ppb	Partes por mil millones (10 ⁹)
ppt	Partes por mil (10 ³)
pzc	Punto de carga cero
pI	Punto isoeléctrico
r.p.m	Revoluciones por minuto
tr	Tiempo de retención
UV	Ultravioleta
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

Compuestos químicos:

C ₂ H ₄ O	Acetaldehído
C ₂ H ₂	Acetileno
-COOH	Ácido carboxílico
HCN	Ácido cianhídrico
ADN	Ácido desoxirribonucleico
CH ₂ O ₂	Ácido fórmico
HNO ₃	Ácido nítrico
ARN	Ácido ribonucleico
ARNm	Ácido ribonucleico mensajero
C ₄ H ₆ O ₄	Ácido succínico
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
C ₃ H ₇ NO ₂	Alanina
NH ₃	Amoniaco
C ₃ HN	Cianoacetileno
FeCl ₂	Cloruro de hierro (II)
FeCl ₃	Cloruro de hierro (III)
C ₄ H ₅ N	Crotononitrilo
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potasio
SO ₂	Dióxido de azufre
CO ₂	Dióxido de carbono
C ₂ H ₆	Etano
C ₂ H ₅ NH ₂	Etilamina
C ₂ H ₄	Etileno
C ₉ H ₁₁ NO ₂	Fenilalanina

CH ₂ O	Formaldehído
CH ₃ NO	Formamida
C ₂ H ₅ NO ₂	Glicina
-NH ₂	Grupo amino
-CH ₃	Grupo metilo
-CH ₂	Grupo metileno
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
KOH	Hidróxido de potasio
C ₃ H ₆ O ₃	Lactato
CH ₄	Metano
CH ₃ OH	Metanol
CH ₃ NH ₂	Metilamina
CO	Monóxido de carbono
NO ₃	Nitrato
O ₃	Ozono
KMnO ₄	Permanganato de potasio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
C ₃ H ₄ O ₃	Piruvato
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
NH ₄ SCN	Tiocianato de amonio

Minerales:

CaSO ₄	Anhidrita
CO ₃ ²⁻	Carbonatos
5Fe ₂ ³⁺ O ₃ ·9H ₂ O	Ferrihidrita
α-FeOOH	Goethita
α-Fe ₂ O ₃	Hematita
γ-FeOOH	Lepidocrocita
λ-Fe ₂ O ₃	Maghematita
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FeS ₂	Pirita
SiO ₂	Sílice
Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	Termonatrolita
FeS	Triolita
FeO	Wusita
ZrSiO ₄	Zircón

Técnicas analíticas:

GC-MS	Cromatografía de gases-masas
HPLC-MS	Cromatografía de líquidos de alta eficiencia-espectrometría de masas
LC-FD/ToF-MS	Cromatografía líquida con detección de fluorescencia UV y espectrometría de masas de tiempo de vuelo
TES	Espectrómetro de emisión térmica
ATR-FT-IR	Espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada
VNIR	Espectroscopía visible de infrarrojo cercano

RESUMEN

A pesar de que se desconocen cuáles fueron los procesos físicos y químicos que posibilitaron el origen de la vida en la Tierra, se sabe que hay tres condiciones necesarias para que esta pudiera aparecer (al menos para la vida tal como la conocemos). Estas condiciones son: disponibilidad de compuestos orgánicos de importancia biológica, entornos líquidos y fuentes de energía.

Así mismo, en los últimos años se ha propuesto que los minerales pudieron tener un papel muy importante para el origen de la vida al servir como concentradores, seleccionadores, protectores o catalizadores de compuestos orgánicos, los cuales con ayuda de fuentes de energía (p. ej. calor, radiación, descargas eléctricas, entre otras) darían lugar a la evolución química y el posterior surgimiento de la vida en la Tierra; además, estos mismos procesos podrían llevarse a cabo en otros cuerpos extraterrestres como planetas, satélites, cometas o asteroides.

Es por ello, que en este trabajo experimental se estudió las interacciones presentes entre la L-alanina ($C_3H_7NO_2$) con una superficie mineral de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$), ya que este es uno de los minerales más abundantes en la superficie de la Tierra y en la corteza poco profunda, está presente en las formaciones de hierro bandeado (BIF's), los cuales están asociadas a algunas de las formaciones rocosas más antiguas de la Tierra (3,800 millones de años), edad que también coincide con la propuesta de algunos autores sobre la evidencia de los primeros registros de vida en la Tierra (aún en debate), además de ser un mineral detectado en otros cuerpos extraterrestres como Marte.

Así, el experimento consistió en analizar la interacción entre una disolución acuosa de L-alanina a una concentración de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ con una superficie de hematita en función del tiempo (0.5 min – 90 min), del pH (2, 6 y 9) y en presencia o ausencia de oxígeno (O_2).

Las técnicas analíticas utilizadas para la parte acuosa del sistema fueron cromatografía de gases-masas (GC-MS) y cromatografía de líquidos de alta eficiencia-espectrometría de masas (HPLC-MS); mientras que la parte sólida fue analizada por espectroscopía infrarroja (ATR-FT-IR).

Los resultados muestran que el pH (el cuál modifica las cargas de la alanina y hematita, así como el estado de oxidación del hierro en el mineral) y la presencia o ausencia de O_2 son factores de gran importancia para la interacción de la L-alanina con la hematita influyendo en el porcentaje de adsorción, pero no así el tiempo considerado en este estudio, ya que el proceso fisicoquímico que se da entre la materia orgánica y la superficie mineral ocurre en los primeros instantes en que se produce el contacto entre ellos.

Por HPLC-MS se observó que a pH 6, valor en el cual la L-alanina se encuentra en su forma zwitteriónica y la hematita con carga neutra, se tiene una mayor interacción entre el aminoácido con el mineral respecto a los otros dos valores de pH, adsorbiéndose el 68.78% con O_2 y el 15% sin O_2 ; seguido del pH 9, donde la L-alanina se presenta en su forma aniónica y zwitteriónica y la hematita con carga negativa, con un 48.83% de adsorción en presencia de O_2 y el 10.83% en ausencia de O_2 ; mientras que el pH 2, donde la mineral está cargado positivamente y la L-alanina está en su forma catiónica y zwitteriónica, fue el que menos favoreció la interacción, adsorbiéndose sólo el 33.51% con O_2 y el 0% sin O_2 .

Los espectros infrarrojos muestran la presencia de grupos metilos (-CH₃) y metilenos (-CH₂), pero no así del grupo carboxilo (-COOH) presente en la L-alanina, lo que indica un posible proceso de descarboxilación. La GC-MS confirmó el proceso de descarboxilación de la L-alanina al entrar en contacto con la hematita debido a que se detectó CO₂ y etilamina (C₂H₅NH₂).

De esta manera, y de acuerdo con los resultados obtenidos, se propone un mecanismo de interacción, en el cual, cuando la L-alanina entra en contacto con la hematita, se produce una descarboxilación debido a una catálisis heterogénea oxidativa promovida por el Fe³⁺ presente en el mineral, la cual genera que la L-alanina pierda su grupo carboxilo (-COOH) en forma de CO₂, dando como resultado etilamina.

Este mecanismo fue corroborado posteriormente al estudiar la interacción llevada a cabo entre una disolución acuosa de L-alanina con la misma concentración (1x10⁻³ mol L⁻¹) con el cloruro de hierro (II) - (FeCl₂) y el cloruro de hierro (III) - (FeCl₃) como función del tiempo (15, 30 y 60 min). El análisis de los sobrenadantes por GC-MS y HPLC-MS mostraron que la L-alanina aún estaba presente en el FeCl₂, mientras que en el FeCl₃ se llevaba a cabo el proceso de descarboxilación al detectar fragmentos de CO₂ y etilamina, confirmando que el Fe³⁺ actuaba como catalizador.

Con esto, nuestras perspectivas a futuro con este trabajo es someter al sistema en estudio a alguna fuente de energía como calor o radiación ionizante y así conocer la estabilidad de la materia orgánica frente a diferentes fuentes de energía.

1. Introducción

La pregunta sobre cómo surgió la vida en la Tierra, y si los procesos que la originaron pudieron o pueden tener lugar en otros lugares del Universo ha tratado de resolverse de diferentes maneras a lo largo de la historia.

Por esta razón, la síntesis química de compuestos biológicos simulando condiciones de la Tierra primitiva forma parte de una línea de investigación central de la evolución química, la cual, junto a la existencia de compuestos orgánicos identificados en cuerpos extraterrestres (nubes de gas y polvo interestelares, planetas, cometas, asteroides y meteoritas) representan una evidencia adicional de los fenómenos físicos y químicos previos al origen de la vida (Silva, 2004).

Así, se han formulado diversas teorías sobre el origen de la vida. En el siglo XVI y XVII surgió la idea de la generación espontánea sostenida por Aristóteles, la cual explica la obtención de organismos como plantas y animales a partir de materia sin vida; o bien, la teoría de la panspermia formulada por el químico sueco Svante Arrhenius en 1903, la cual define que la vida no se originó en la Tierra, sino que provino de otra parte del espacio exterior en forma de esporas que viajaron por el medio interestelar, viéndose esta teoría reforzada por la identificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en la meteorita Allende que cayó en 1969 y el posterior descubrimiento de compuestos orgánicos en asteroides, cometas y nebulosas (Oró, 1961; Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003; Meléndez, 2008).

Así mismo, debido a descubrimientos como la síntesis de sustancias orgánicas a partir de sustancias inorgánicas (como la producida por el químico alemán Friedrich Wöhler en 1828 al sintetizar urea a partir de ácido ciánico e hidróxido de amonio), que diversos científicos consideraron el origen de la vida a partir de sustancias inorgánicas, siendo el zoólogo alemán Ernst Haeckel el primero en tomar esta idea, quien además pensaba que las primeras formas vivas estaban compuestas por plasma celular (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003; Perezgasga & Silva, 2003).

Posteriormente y con ayuda a todos los descubrimientos descritos anteriormente, el bioquímico ruso Aleksandr Oparin (1924) y el biólogo inglés John Haldane (1929) elaboraron independientemente una hipótesis, la cual tenía como base lo que Haldane llamó “caldo primordial”, donde una disolución acuosa de compuestos orgánicos se acumularon en cuerpos de agua de la Tierra primigenia, cuya estabilidad y con ayuda de fuentes de energía (vulcanismo, radiación, hidrotermalismo, descargas eléctricas, entre otras) se transformarían en moléculas más complejas, lo que posteriormente conduciría a la aparición de la vida en la Tierra (Lazcano-Araujo, 1994; Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003; Negrón Mendoza *et al.*, 2018; Oparin, 2018).

Además, esta hipótesis tomó gran relevancia debido a que Oparin introdujo la suposición heterotrófica para el origen de la vida en la Tierra, así como introducir las teorías evolucionistas de Darwin, al proponer que los primeros organismos, a los que llamó “coacervados” surgieron de un concentrado de compuestos orgánicos como proteínas y aminoácidos, los cuales tendrían la propiedad de replicarse transmitiendo su estructura a los nuevos coacervados, pudiéndose hacer más complejos al incorporar nuevo material orgánico, con lo cual, los coacervados lograrían evolucionar adquiriendo una estructura más avanzada

y que les permitiera sobrevivir a su entorno, heredando esta estructura a sus réplicas, las cuáles seguirían evolucionando, por lo que aquellas con estructuras más simples se irían eliminando, es decir, describió la transición gradual del mundo inorgánico al orgánico (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003; Perezgasga & Silva, 2003; Oparin, 2018).

La hipótesis de Oparin fue apoyada más tarde por el experimento de Stanley Miller y Harold Urey (1953), donde a partir de una mezcla de amoníaco (NH_3), metano (CH_4), hidrógeno (H_2) y vapor de agua (gases que en esa época se consideraban constituyentes de la atmósfera primigenia) se sometieron a descargas eléctricas, produciéndose sustancias orgánicas como aminoácidos (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003), experimento del cuál se hablará más adelante (**sección 1. 2. 3**).

De igual manera, en 1903, el naturalista mexicano Alfonso Luis Herrera (**Figura 1. 1**) anunció la creación de la “plasmogenia” (de las palabras griegas: *plasma*, forma modelada o protoplasma¹, y *genea*, generación), la cual definió como una ciencia experimental que tiene por objeto estudiar el origen del protoplasma (Herrera, 1932). Esto, debido a que creía que las propiedades químicas de los seres vivos estaban ya presentes en los primeros organismos, por lo que demostrar experimentalmente cómo los coloides² participaron en el protoplasma y en el origen de la vida fue el punto central de esta ciencia (Silva, 2004).

Alfonso Herrera pensaba que la naturaleza inorgánica del protoplasma en los primeros organismos, a los que llamó “protobios”, seres que tenían formas y funciones vitales (p. ej.

¹ Sustancia celular que comprende el citoplasma (región comprendida entre la membrana plasmática y el núcleo, con los órganos celulares que contiene) y el núcleo. Es un sistema coloidal de sustancias que consisten en agua, azúcares, proteínas, grasas, vitaminas y sales minerales.

² Sistema constituido por dos fases: las partículas dispersas (fase dispersa) y el medio dispersante (fase dispersante).

movimiento, nutrición, irritabilidad, etcétera) y que serían el vínculo entre el reino mineral y el reino vegetal, entre la materia orgánica y la materia inorgánica organizada (Quintana-Navarrete & College, 2019), tenía su origen en sales y sustancias coloidales inorgánicas, por lo que la plasmogenia buscaba comprobar su hipótesis por medio de experimentos, es decir, buscaba imitar artificialmente el protoplasma, por tanto, el objetivo último de la plasmogenia sería lograr la síntesis de la vida en el laboratorio (Silva, 2004).

Así, la plasmogenia se basó en las teorías formuladas por el anatomista alemán Max Schultze en la década de 1860, quien planteaba que el protoplasma era la sustancia mínima que alberga vida, lo que lo convertiría en la base física de todas las formas de vida existentes, por lo que estudiar la procedencia del protoplasma equivaldría a ofrecer una teoría del origen primordial de la vida en la Tierra (Quintana-Navarrete & College, 2019).

Asimismo, gracias a las ideas del naturalista alemán Friedrich Wilhelm Plüger sobre la importancia del ácido cianhídrico (HCN) en la catálisis biológica, permitieron a Alfonso Herrera desarrollar hacia 1920 “la teoría sulfocianica” del origen de la vida, donde se sugiere que la estructura fisicoquímica del protoplasma celular se originó a partir de los compuestos químicos derivados del azufre y el HCN. Así, para Herrera, la reacción entre compuestos químicos azufrados además de generar imitaciones de células, se producían compuestos orgánicos como azúcares, aminoácidos y pigmentos orgánicos, como los que describió en 1933, donde a partir de tiocianato de amonio (NH_4SCN), presente en manantiales hidrotermales³ y en el medio interestelar, se obtienen los aminoácidos alanina, cisteína y metionina (Silva, 2004).

³ Lugares a partir de los cuales brota agua que se encuentra a una temperatura mayor que la ambiental.

Con ello, elaboró químicamente la formación microscópica de estructuras que se parecieran en crecimiento, movilidad o difusión osmótica⁴ a las células, clasificándolas en dos grupos: a) colpoides, producidos a partir de aceite de olivo, gasolina, entre otros; y b) sulfobios, los cuales resultaban de la mezcla entre el NH_4SCN y el formaldehído (CH_2O) (Figura 1. 1) (Silva, 2004).



Figura 1. 1. a) Alfonso Luis Herrera trabajando en su laboratorio, ca. 1926; b) diversos colpoides) y c) diversos sulfobios, ambos descritos por Alfonso Herrera. Modificado de: (Herrera, 1932; Fritz, 2018).

Es de esta manera, como la plasmogenia fue una de las diversas teorías sobre el origen de la vida que surgió durante esta época y que trataban de eliminar algunas hipótesis como la de la generación espontánea, además de ser concebida como una teoría general de procesos

⁴ Paso de un líquido a través de una membrana de una solución menos concentrada a una solución más concentrada.

biológicos y como un proyecto experimental de investigación para el estudio del origen de la vida (Silva, 2004; Quintana-Navarrete & College, 2019).

Con el paso del tiempo y gracias a los diversos descubrimientos, han ido surgiendo nuevas hipótesis sobre el origen de la vida en la Tierra y que pudieron o pueden llevarse a cabo en otros planetas, entre los que destaca el hidrotermalismo, que se abordará posteriormente (**secciones 1. 1. 2 y 1. 6. 4**).

A pesar de todas las hipótesis mencionadas anteriormente, tratar de hallar la respuesta sobre cómo surgió la vida en la Tierra, es decir, momento en el que se dio la transición de lo no vivo a lo vivo, presenta tres principales problemas:

- 1) No hay evidencia geológica sobre las condiciones de la Tierra primigenia.
- 2) No hay registro fósil sobre sistemas prebiológicos.
- 3) No existe una única definición de vida.

Pese a estos problemas, en las primeras décadas del siglo XX, los científicos coincidieron en que los orígenes químicos de la vida, independientemente de dónde o cómo ocurrieron estos procesos, dependían de tres recursos clave. Primero, las células primigenias surgieron en un medio acuoso ya que todas las células vivas se forman en gran parte de agua; el segundo requisito es una fuente de energía (tales como la radiación solar, ultravioleta o cósmica, descargas eléctricas, impactos de asteroides, el calor interno de la Tierra y la energía química de los minerales); y el tercer requisito de la vida es un inventario de carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno, con menores cantidades de azufre, fósforo y otros elementos (Hazen, 2013).

Es por ello, que el problema del origen de la vida debe abordarse desde una perspectiva multidisciplinaria (Bernal, 1951), haciendo uso del término consiliencia⁵ para conocer cómo estos procesos interaccionaron y evolucionaron para originar la vida en la Tierra.

Con base en esto, a continuación, se abordarán algunos temas que son importantes para este estudio multidisciplinario, en el cual la materia orgánica, un ambiente geológico adecuado y fuentes de energía debieron favorecer los procesos que condujeron al origen de la vida.

1. 1. El origen de la vida

Utilizando el punto de vista científico, el problema del origen de la vida se divide en tres etapas: evolución química, evolución prebiológica y evolución biológica. La primera etapa, se refiere a la serie de procesos físicos y químicos que explican la formación abiótica de compuestos orgánicos de importancia biológica bajo condiciones que probablemente existieron en ambientes geológicos primigenios (química prebiótica⁶); mientras que la segunda y tercera etapa, es donde surge la organización espacial y temporal que caracteriza a los organismos vivos, así como que al final de la evolución biológica es con la que empieza el estudio de la selección natural (Meléndez, 2008; Cleaves, 2012).

De igual manera, el origen de la vida puede estudiarse desde dos diferentes enfoques: el analítico y el sintético. En el enfoque analítico se utiliza la información obtenida de

⁵ Se refiere a la unión de los conocimientos y la información de distintas disciplinas unificándolos para el entendimiento de cierto proceso.

⁶ Estudio teórico y experimental considerando las condiciones que pudieron estar presentes en la Tierra primigenia, haciendo uso de las herramientas que nos proporciona la química.

disciplinas que permiten tener un panorama sobre cómo pudo ser la Tierra primigenia, tales como la astronomía, paleontología, biología y geología; mientras que el enfoque sintético es el estudio que considera la simulación experimental que se lleva a cabo en los laboratorios sobre las condiciones propuestas para el escenario de la Tierra primigenia, la transformación química de moléculas sencillas durante este periodo y la participación de fuentes naturales de energía (Negrón-Mendoza *et al.*, 2018).

Asimismo, actualmente existen dos posicionamientos que lideran los estudios del origen de la vida desde un aspecto científico: el genético (mundo de ARN) y el metabólico (mundo del Fe-S).

1. 1. 1. Enfoque genético: “Mundo del ARN”

El ácido ribonucleico (ARN) es un polímero⁷ de ácido nucleico de cadena simple conformado por una sucesión entre azúcares (ribosa) y grupos fosfatos (PO₄), los cuales tienen una función estructural, y cuatro bases nitrogenadas que son las que contienen la información genética, siendo estas bases dos purinas⁸ (adenina (A) y guanina (G)) y dos pirimidinas⁹ (citosina (C) y uracilo (U)), tal como se muestra en la (**Figura 1. 2**). En los organismos celulares, el ARN desempeña diversas funciones como es dirigir las etapas intermedias de la síntesis de proteínas, tener actividad catalítica o regular la expresión genética (Galvéz, 2009). De esta manera, como el ARN es la única biomolécula que a la vez

⁷ Compuestos químicos constituidos por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros.

⁸ Base nitrogenada y compuesto orgánico heterocíclico aromático compuesta por dos anillos fusionados, uno de seis átomos y otro de cinco. Sus derivados son la adenina y la guanina.

⁹ Base nitrogenada y compuesto orgánico con dos átomos de nitrógeno que sustituyen al carbono en las posiciones 1 y 3. Sus derivados son la timina, la citosina y el uracilo, el cual solo está presente en el ARN.

puede codificar su genoma y ejercer un papel catalítico, se ha convertido en una molécula clave para entender la evolución temprana de la vida (Dotu *et al.*, 2018).

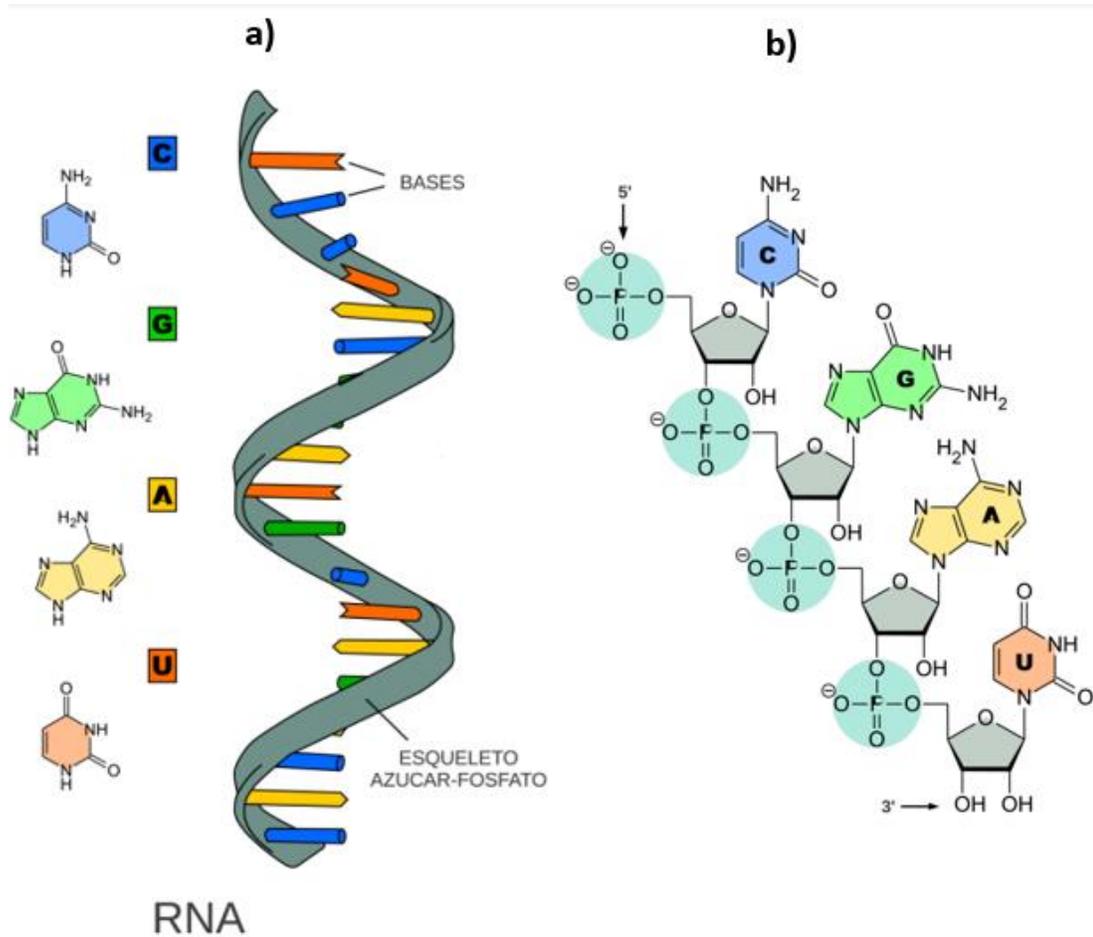


Figura 1. 2. Estructura del ARN. a) Representación de la cadena sencilla del ARN y b) composición química del ARN en el que se muestra de forma esquemática la secuencia 5'-CGAU-3', la posición de la ribosa (en gris), el grupo fosfato (azul) y de la base en el RNA (colores distintos según la base), apreciándose las purinas (dos anillos) y las pirimidinas (un anillo). El enlace entre nucleótidos es un enlace fosfodiéster. Las cargas negativas son compensadas por iones positivos en el medio (p. ej. K⁺, Mg²⁺, Na⁺). Modificado de: (Dotu *et al.*, 2018).

La hipótesis del “mundo del ARN” fue propuesta a finales de la década de 1960, la cual postula que el conjunto de moléculas de ARN era el primer sistema químico de la Tierra primigenia capaz de reproducirse (**Figura 1. 3**). Esta hipótesis se sustenta en dos postulados (Bregestovski, 2015; Ma, 2017):

- 1) En las etapas iniciales de la vida existían moléculas de ARN que realizaban todas las funciones necesarias para la reproducción e incremento de moléculas biológicas y que son propios tanto al ADN (ácido desoxirribonucleico) como a las proteínas, tales como:
 - a) Codificación: el ARN, similar al ADN, puede contener la información para la síntesis de proteínas.
 - b) Replicante: copiando de forma parecida al ADN las secuencias de nucleótidos.
 - c) Estructural: el ARN, análogo a las proteínas, puede formar estructuras terciarias.
 - d) Reconocimiento: el ARN, puede reconocer e interactuar específicamente con las otras macromoléculas.
 - e) Catalítico: el ARN puede realizar una catálisis específica de reacciones químicas (ribozimas).
- 2) En una determinada etapa del desarrollo del “mundo del ARN”, las funciones anteriores se separaron, los sistemas se hicieron más complejos y se produjo la transición de lo no vivo a lo vivo.

Asimismo, el apoyo más convincente de esta hipótesis provino de las investigaciones de las ribozimas ya que su centro funcional está compuesto de ARN en lugar de proteínas (Ma, 2017).

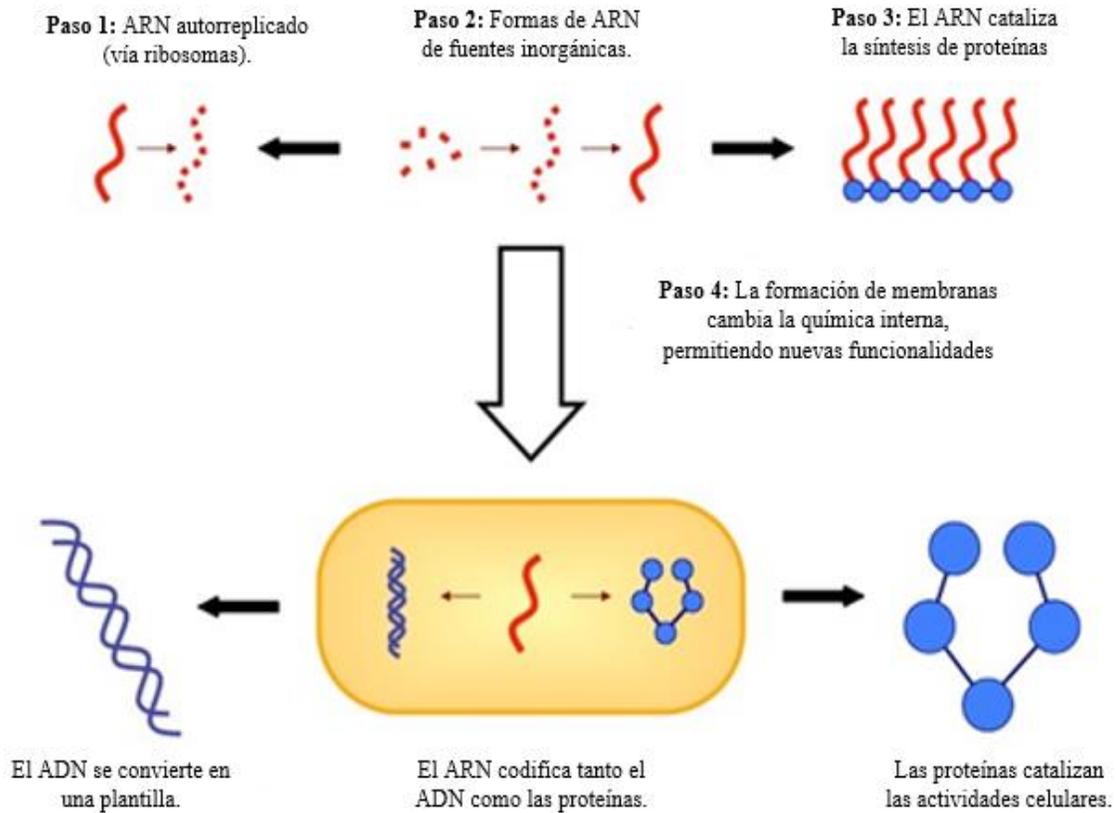


Figura 1. 3. Representación de la hipótesis del mundo de ARN. Modificado de: <http://ib.bioninja.com.au/standard-level/topic-1-cell-biology/15-the-origin-of-cells/na-world-hypothesis.html>.

1. 1. 2. Enfoque metabólico: “Mundo del hierro-azufre (Fe-S)”

En 1977, el oceanógrafo John B. (“Jack”) Corliss dirigió una expedición que llevó al descubrimiento de los manantiales hidrotermales. Poco después, propuso la hipótesis hidrotermal del origen de la vida, según la cual, estos sistemas proporcionaban todas las condiciones necesarias para su creación al: 1) proveer diversas condiciones físicas y químicas necesarias para la evolución química; 2) ser una fuente de energía continua y concentrada para impulsar estos procesos evolutivos; 3) servir como fuente de elementos biológicamente importantes; o 4) el intervalo geológicamente corto entre la formación de los océanos de la Tierra y la aparición de microorganismos en el registro fósil. Además, esta hipótesis mantenía

la idea formulada por Oparin, quien decía que los primeros organismos habrían sido heterótrofos, tomando la materia orgánica del medio circundante (Corliss *et al.*, 1981; Martin *et al.*, 2008).

Sin embargo, no fue hasta 1980 cuando esta hipótesis empezó a tomar importancia cuando el químico alemán Günter Wächtershäuser enunció la hipótesis del mundo de Fe-S (**Figura 1. 4**), la cual dice que los catalizadores minerales como el Fe y S presentes cerca de manantiales hidrotermales en aguas profundas están impulsando una serie de reacciones químicas que podrían haber promovido la evolución química, así como que la energía para que estas reacciones se puedan llevar a cabo provienen del potencial químico de los gases volcánicos, específicamente de la diferencia de óxido-reducción entre el agua caliente salobre reducida que emerge del manto hacia el océano oxidado frío y catalizados por los centros de metales de transición¹⁰ de minerales cercanos a los manantiales hidrotermales como la piritita (FeS₂) (Prud'homme-Généreux & Groenewoud, 2012; Wächtershäuser, 2013).

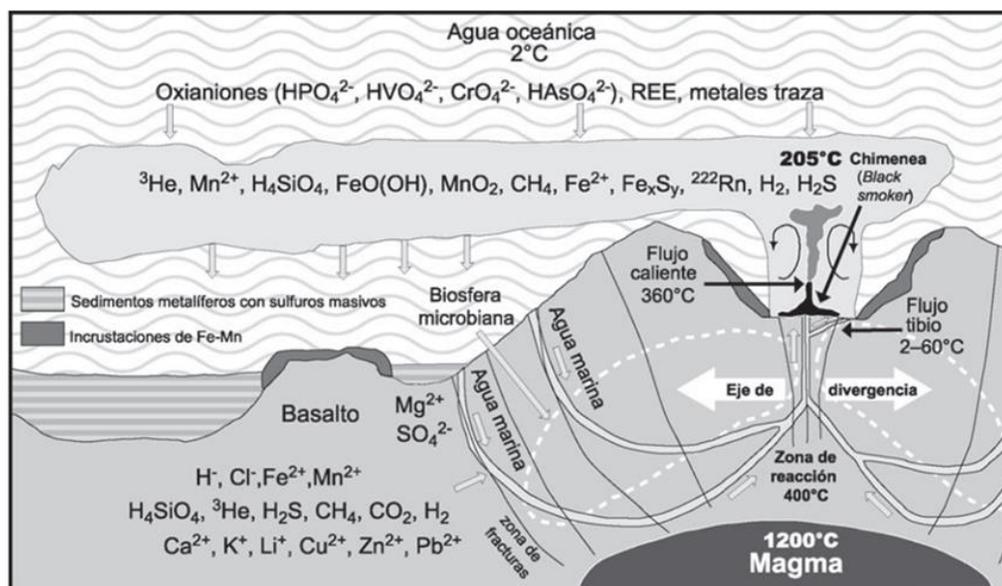


Figura 1. 4. Representación de la hipótesis del mundo de Fe-S propuesta por Wächtershäuser. Tomado de: (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003).

¹⁰ Elemento químico cuyo átomo tiene una subcapa d incompleta o que puede dar lugar a cationes con una subcapa d incompleta.

De esta forma, Wächtershäuser propone la posibilidad de que la superficie de los minerales de sulfuro de hierro catalice una serie de reacciones químicas que generan un ciclo de Krebs inverso (**Figura 1. 5**). Actualmente, el ciclo de Krebs es llevado a cabo por todas las células aeróbicas y consiste en la extracción de energía (electrones) mediante la oxidación de moléculas orgánicas como los azúcares, ácidos grasos y aminoácidos hasta producir dióxido de carbono (CO_2) y agua. De este modo, en los manantiales hidrotermales se propone que el ciclo funcione de manera inversa, es decir, absorbiendo monóxido de carbono (CO) o CO_2 y reduciéndolo, utilizando los electrones proporcionados por la hematita que se reduce a troilita (FeS) para formar moléculas orgánicas más complejas como acetato y piruvato ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$) (Prud'homme-Généreux & Groenewoud, 2012).

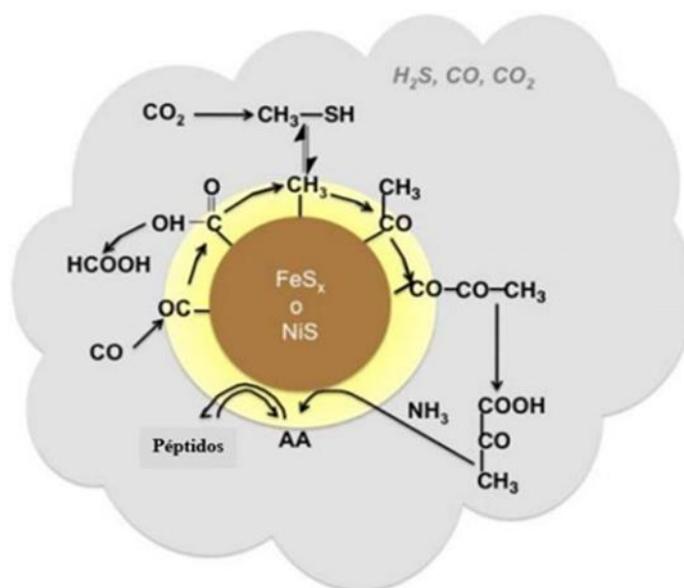


Figura 1. 5. Ciclo de Krebs inverso propuesto por Wächtershäuser en la superficie del catalizador de Fe-S cerca de los manantiales hidrotermales calientes. Modificado de: (Lambert, 2015).

Así, la hipótesis del mundo del Fe-S sugiere por un lado que con el paso del tiempo, las moléculas orgánicas se irían acumulando y algunas ellas, como los lípidos que poseen

propiedades anfifílicas¹¹ se agregarían formando membranas, las cuales separarían el catalizador de sulfuro de hierro del resto del océano, formando eventualmente una célula, o bien, que las primeras células estuvieran encerradas en una cubierta de Fe y S debido a que se ha observado que estos dos elementos forman burbujas microscópicas al precipitar fuera de la solución en el océano. Esto les daría a las células la capacidad de viajar lejos de su origen, lo cual pudo haber ocurrido más de una vez, explicando así la aparición de diferentes estructuras celulares como bacterias y arqueas (Prud'homme-Généreux & Groenewoud, 2012).

1. 1. 3. Evolución química

Conociendo esto, se puede decir que los seres vivos son el resultado de una evolución continua de la materia, proceso que se lleva a cabo a través de una etapa prebiológica que consiste en una transformación química desde moléculas simples inorgánicas hasta las moléculas que posiblemente utilizaron las células primigenias. A este proceso se le conoce como evolución química, a través del cual, se trata de explicar la formación de compuestos orgánicos de interés biológico en condiciones abióticas y trata de descubrir los fenómenos físicos y químicos que influyeron en la formación y organización de compuestos orgánicos e inorgánicos que probablemente sirvieron de base para el surgimiento de los seres vivos (Negrón-Mendoza *et al.*, 2018).

Siguiendo esto, el químico estadounidense Melvin Calvin propuso interpretar la evolución química como “el tiempo para la formación de sustancias químicas de diversos grados de complejidad sobre la superficie de la Tierra, pero antes de la aparición de sistemas

¹¹ Moléculas que poseen un extremo que es soluble en agua (hidrofílico), mientras que el otro extremo rechaza el agua (hidrófobo).

que podríamos llamar vivos”, de esa manera, la evolución química sería puramente descriptiva y correspondería a un periodo de tiempo durante el cual ocurrió un fenómeno natural donde algunos de los compuestos químicos simples que estaban presentes en la Tierra primigenia llegaron a reaccionar e interactuar entre sí, conduciendo a la aparición de los primeros seres vivos de alguna manera entre la formación de la Tierra hace 4,600 millones de años (Ma) y los rastros más antiguos de vida hace 3,500 Ma (Van Zuilen *et al.*, 2002). Sin embargo, es importante considerar que la evolución química no se limita únicamente a la superficie terrestre, sino que esta también se llevó a cabo en otros sitios, tales como la atmósfera, las nubes, los océanos e incluso, se puede llevar en otras partes del Universo como el espacio interestelar, los asteroides, cometas o exoplanetas (Malaterre, 2015).

1. 1. 4. Síntesis y estabilidad de compuestos de importancia biológica y prebiológica

Como se mencionó en la (sección 1.), debido a la falta de evidencia geológica, las condiciones de la Tierra primigenia son inciertas, por lo que es de gran relevancia conocer de qué manera los compuestos químicos se pudieron hacer más complejos para finalmente dar origen a la vida. Por ello, se han sugerido modelos que intentan recrear las condiciones y procesos que pudieron estar presentes durante la Tierra primigenia y que permitirían la síntesis y estabilidad de moléculas orgánicas de importancia biológica y astrobiológica (Figura 1. 6).

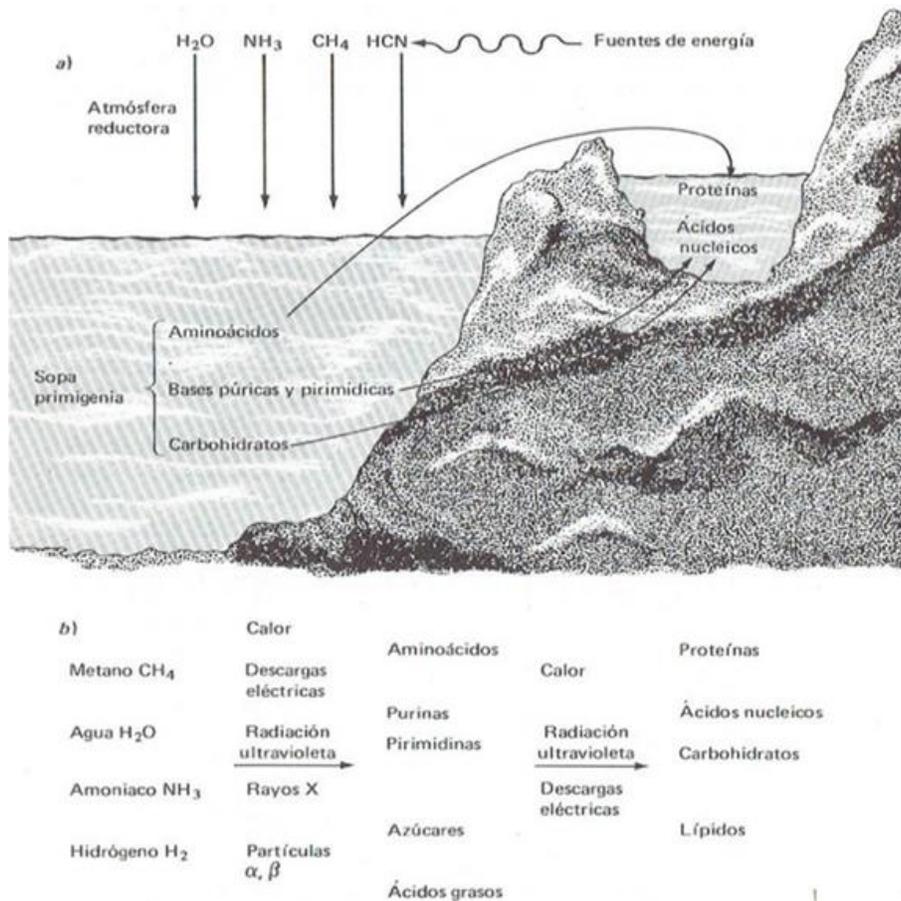


Figura 1. 6. a) Representación gráfica sobre el mecanismo probable de síntesis abiótica de biopolímeros en la Tierra primigenia y b) En la primera columna se muestra los posibles gases que pudieron estar presentes en la Tierra primigenia, los cuales a partir de diversas fuentes de energía (segunda columna) pueden formar diversos monómeros (columna 3), los cuales, si siguen estando sometidos a fuentes de energía (columna 4) darían lugar a macromoléculas (columna 5) de gran importancia para el surgimiento de la vida. Tomado de: (Lazcano-Araujo, 1994).

Existen al menos cuatro formas diferentes en la que los compuestos químicos importantes para la vida podrían haberse formado bajo condiciones de una atmósfera oxidante, reductora o neutra, aunque esta última condición es la que más favorece la formación de esos compuestos (Calvin, 1955; Fitz *et al.*, 2007):

- A) El primer método por el cual se podrían haber formado moléculas complejas que contienen más de un átomo de carbono tales como los aminoácidos y compuestos heterocíclicos a partir de otras más simples como el ácido fórmico (CH₂O₂) o CH₂O, ambos compuestos con un átomo de carbono, o compuestos con nitrógeno como el

NH₃, ácido nítrico (HNO₃) y nitratos (NO₃-), fue sugerida en 1926 por el genetista y biólogo evolutivo británico John Burdon Sanderson Haldane, en donde disoluciones acuosas de estos compuestos son irradiadas por luz ultravioleta (UV) que simularía la proveniente del Sol, siendo capaz de formar moléculas como los aminoácidos y compuestos heterocíclicos¹².

- B) El segundo método lo sugirió el bioquímico ruso Alexander Oparin, quien pensaba que el carbono estaba mayoritariamente en forma de carburo metálico que, al ponerse en contacto con el agua, formaba acetileno (C₂H₂), que es un compuesto de dos átomos de carbono con un exceso de electrones desapareados, por lo que bajo influencias catalíticas como rocas y minerales podría polimerizar y formar grandes cadenas de moléculas presentes en los seres vivos.
- C) La tercera forma en que se podrían formar moléculas orgánicas en un mundo sin vida es mediante la acción de radiación de muy alta energía como la producida por materiales radiactivos o de los rayos cósmicos.
- D) El cuarto método, implica una descarga eléctrica en la atmósfera superior como la que ocurre con un relámpago, en donde se pueden obtener moléculas del tipo amino.

Sin embargo, así como se estudian diferentes mecanismos de síntesis de compuestos orgánicos bajo las probables condiciones fisicoquímicas de la Tierra primigenia, también se deben analizar mecanismos de estabilidad para que las moléculas que se han sintetizado puedan prevalecer y estar disponibles a posteriores transformaciones. Es por ello, que agentes como los minerales adquieren gran relevancia por sus propiedades como posibles

¹² Compuestos cíclicos, en los cuales por lo menos un átomo distinto de carbono que forma parte de su estructura cíclica denominado heteroátomo, formando parte de un anillo, siendo los más comunes aquellos con 5 o 6 átomos y donde uno o más átomos de carbono están sustituidos por átomos de N, O o S, recibiendo el nombre de heteroátomos.

concentradores, seleccionadores y protectores de materia orgánica, así como catalizadores en reacciones relevantes para los procesos prebióticos, como se mencionará más adelante (sección 1. 5. 3).

1. 2. Materia orgánica

El primer paso crucial en el surgimiento de la vida en la Tierra fue la síntesis y acumulación gradual de abundantes biomoléculas basadas en carbono. Probablemente, al principio, las materias primas de la vida consistían en océanos, una atmósfera de gases volcánicos, rocas, minerales variados y un inventario en expansión de moléculas orgánicas (Figura 1. 6) que emergían de entornos cosmoquímicos y geoquímicos (Hazen, 2013).

Las fuentes de moléculas orgánicas en la Tierra primigenia se dividen en tres categorías: a) entrega por objetos extraterrestres; b) síntesis orgánicas impulsada por choques de impacto; y c) síntesis orgánica por otras fuentes de energía (como procesos volcánicos, luz UV, descargas eléctricas, entre otras) (Chyba & Sagan, 1992).

Desde el organismo unicelular más pequeño, hasta el organismo más grande, toda la vida depende de las propiedades y reacciones de cuatro clases de moléculas orgánicas pequeñas (monómeros¹³) basadas en carbono, las cuales son: ácidos grasos, aminoácidos, monosacáridos y bases nitrogenadas. Estas moléculas orgánicas son los bloques constructores de todos los seres vivos, además de ser las responsables para la mayor parte de la estructura y función del cuerpo, incluyendo almacenamiento de energía, aislamiento, crecimiento, reparación, comunicación y transferencia de información hereditaria. Cada una

¹³ Son moléculas pequeñas o simples que constituyen la unidad estructural básica de moléculas más grandes o complejas denominadas polímeros.

de estas moléculas orgánicas, se pueden unir para formar moléculas biológicas más complejas o polímeros que son esenciales para la vida (**Tabla 1. 1**).

Tabla 1. 1. Monómeros y los respectivos polímeros que forman, los cuales son esenciales para la vida.

Monómeros	Polímeros
Ácidos grasos	Lípidos
Aminoácidos	Proteínas
Monosacáridos	Carbohidratos
Bases nitrogenadas	Ácidos nucleicos

1. 2. 1. La importancia de los aminoácidos para el origen de la vida

Los aminoácidos (**Figura 1. 7**) se definen como sustancias orgánicas que contienen un grupo amino (-NH₂) en uno de los extremos de la molécula y un grupo ácido carboxílico (-COOH) en el otro extremo, ambos unidos al mismo carbono conocido como carbono alfa (C_α), y al cuál también se le unen un H y una cadena denominada lateral o sustituyente R. A excepción de la glicina, todos los aminoácidos tienen un carbono asimétrico y exhiben actividad óptica (Wu, 2009).

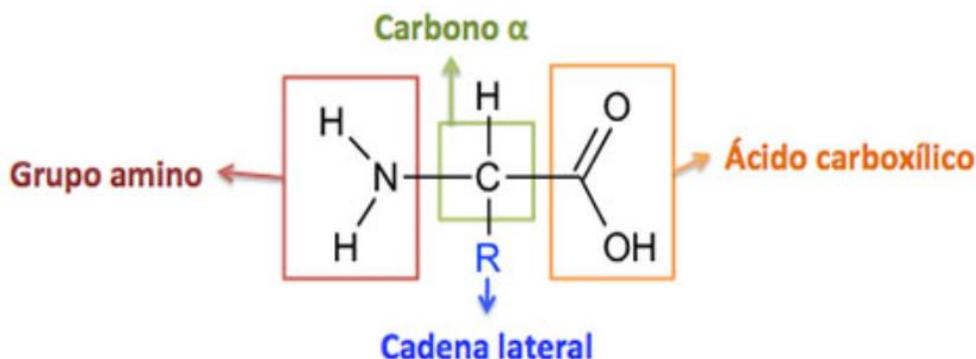


Figura 1. 7. Estructura general de un aminoácido, constituido por un carbono alfa al cuál se unen un grupo funcional amino, uno carboxilo, un hidrógeno y un sustituyente R o cadena lateral. Tomado de: (http://red.unal.edu.co/cursos/ciencias/mtria_ensenanza/proteinas/html/contenidos_05.html).

Los aminoácidos son uno de los compuestos más abundantes de los productos químicos sintetizados abióticamente (Silva, 2004), y estos desempeñaron un papel clave tanto para la aparición de la vida en la Tierra, así como para el desarrollo de la homociralidad¹⁴ (Meierhenrich, 2008), además de ser las unidades básicas que forman a las proteínas (**Tabla 1. 1**), tener un papel importante en la regulación de diversos procesos relacionados con la expresión genética, incluida la modulación de la función de las proteínas que intervienen en la traducción del ARN mensajero¹⁵ (ARNm) y provocar cambios preferenciales en la traducción de los ARNm que codifican proteínas o familias de proteínas particulares (Kimball & Jefferson, 2006).

Hay 20 aminoácidos que se encuentran en casi todas las proteínas, los cuales se diferencian entre sí en la estructura de las cadenas laterales unidas a sus átomos de carbono, por lo que este tipo de aminoácidos son los más estudiados en el contexto biológico y prebiótico. Una forma de clasificar los aminoácidos es por la manera en la que podemos obtenerlos, clasificándose en dos grupos: (1) los denominados esenciales, que no pueden ser sintetizados por el organismo; y (2) los no esenciales, que el organismo sí los puede sintetizar, aunque esta clasificación puede variar según la especie (Lopez & Mohiuddin, 2020).

Una característica que poseen los aminoácidos es que tienen dos grupos ionizables, así, por ejemplo, en solución acuosa se comportan como anfóteros. Es decir, dependiendo del pH, liberan protones comportándose como ácidos (el grupo carboxilo se desprotona, dando lugar al anión carboxilato, $-\text{COOH}$ a $-\text{COO}^-$); o aceptan protones, comportándose como base

¹⁴ Se refiere a la propiedad de un grupo de moléculas que poseen la cualidad de no ser superponibles con su imagen especular.

¹⁵ Contiene la información necesaria para la fabricación de proteínas.

(el grupo amino se protona originando el amonio, $-\text{NH}_2$ a $-\text{NH}_3^+$) (**Figura 1. 8**) (Moreno, 2015).

De esta manera, cuando los aminoácidos están doblemente ionizados, aparece una forma dipolar iónica llamada zwitterión, la cual posee una carga total de cero. Debido a esto, se define el concepto de punto isoeléctrico (pI) de un aminoácido, como el pH en el cual se encuentra la máxima concentración de zwitterión, es decir, el valor de pH donde la carga neta del aminoácido es cero. El punto isoeléctrico se calcula como la medida de los valores de pK_a^{16} de las etapas que forman y descomponen el zwitterion (**Figura 1. 8**) (Moreno, 2015).

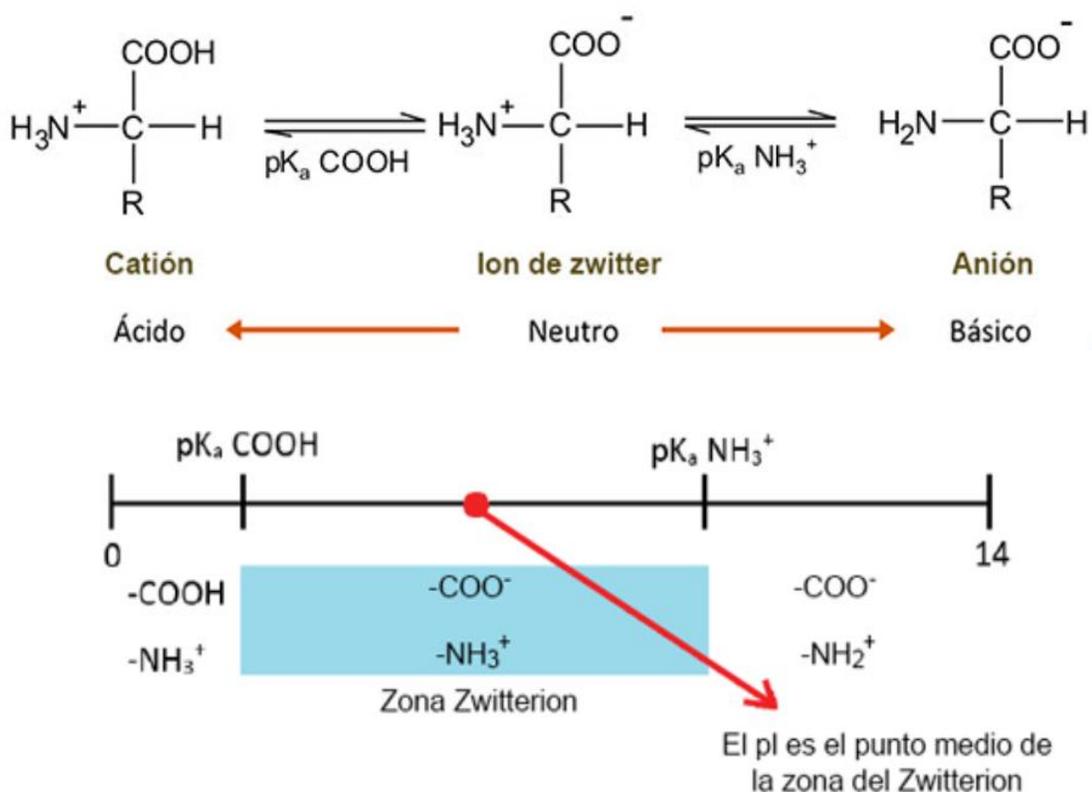


Figura 1. 8. Representación del proceso de desprotonación (comportándose como ácido) protonación (comportándose como base) y formación de la forma zwitteriónica de un aminoácido, así como la determinación del punto isoeléctrico. Tomado de: http://red.unal.edu.co/cursos/ciencias/mtria_ensenanza/proteinas/html/contenidos_05.html.

¹⁶ Magnitud que cuantifica la tendencia que tienen las moléculas a disociarse en solución acuosa.

Gracias a esta propiedad, los aminoácidos al solubilizarse en agua pueden actuar como ácidos (donadores de protones) o como bases (aceptores de protones) dependiendo del pH (Moreno, 2015):

- En medio ácido (pH < 2) actúan como bases (ganan H⁺) (**Figura 1. 9**).



Figura 1. 9. Comportamiento de un aminoácido como base en medio ácido. Tomado de: (Moreno, 2015).

- En medio básico (pH > 11) actúan como ácidos (donan H⁺) (**Figura 1. 10**).

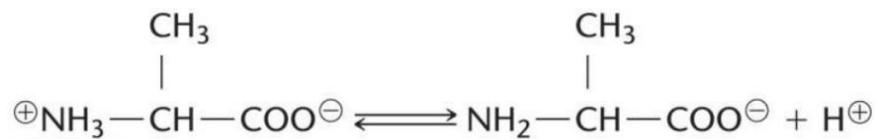


Figura 1. 10. Comportamiento de un aminoácido como ácido en medio básico. Tomado de: (Moreno, 2015).

Por lo tanto, el conocimiento de las propiedades ácido-base de los aminoácidos debe ser consideradas cuando se toman en cuenta las condiciones que se cree estuvieron presentes en la Tierra primigenia y los datos obtenidos de otros cuerpos extraterrestres para poder determinar cómo se puede comportar determinado aminoácido bajo ciertas condiciones.

De igual manera, es importante saber que todos los aminoácidos que se encuentran en la naturaleza tienen la configuración estereoquímica L, mientras que los aminoácidos

sintéticos por lo general se encuentran como la mezcla racémica¹⁷ de los isómeros L y D (Figura 1. 11).

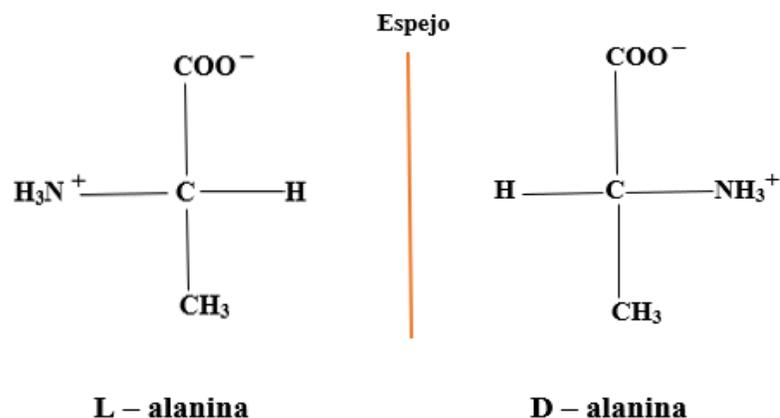


Figura 1. 11. Estructura química de la L-alanina y la D-alanina.

Una de las firmas bioquímicas más distintivas de la vida es su fuerte selectividad por especies moleculares quirales¹⁸, en particular, L-aminoácidos y D-azúcares. Por lo tanto, un desafío importante en la investigación del origen de la vida es identificar los mecanismos naturales para la selección, concentración y polimerización homoquirales de moléculas a partir de una mezcla inicialmente racémica por parte de los seres vivos (Hazen *et al.*, 2001).

Ante esto, se han presentado varias hipótesis sobre los orígenes de la homoquiralidad, tanto bióticas como abióticas. El punto de vista biótico es que la vida se basó inicialmente en moléculas quirales y/o mezclas racémicas, y el uso de enantiómeros¹⁹ específicos que surgió a través de la evolución biológica; mientras que el punto de vista abiótico es que la tendencia

¹⁷ Es aquella mezcla compuesta por dos enantiómeros (pares de compuestos que son imágenes especulares no superponibles el uno del otro) en partes iguales y que por lo tanto es ópticamente inactiva.

¹⁸ La quiralidad es la propiedad de no ser superponible con su imagen especular.

¹⁹ Imagen especular que no se puede superponer sobre sí mismo.

hacia la homoquiralidad era una característica intrínseca de la evolución química prebiótica (Ohkouchi & Takano, 2013).

Es así, como se propone desde un punto de vista abiótico, que una adsorción selectiva de aminoácidos quirales en ciertas caras de un cristal de mineral, haría posible comprender el problema de la homoquiralidad biológica (Hazen *et al.*, 2001), ya que, además, se sabe que las superficies minerales pueden promover la polimerización de pequeñas biomoléculas a sus biopolímeros correspondientes (por ejemplo, de aminoácidos a proteínas), pudiendo haber orientado esta polimerización a la formación de estructuras específicas, así como que los pasos cruciales del primer metabolismo podrían haberse originado en la superficie de los minerales como, por ejemplo, los de sulfuros (mundo Fe-S) (Lambert, 2015).

Igualmente, comprender la evolución que pudieron tener los compuestos orgánicos en la Tierra primigenia para posteriormente originarse la vida, es muy importante conocer de donde pudieron provenir estos compuestos, y, de esta manera, considerar que fenómenos físicos y químicos pudieron estar involucrados. Es así, como hay dos posibles fuentes de aminoácidos para la Tierra primigenia: 1) la exógena, lo que significa que los aminoácidos fueron sintetizados fuera de la Tierra y entregados a nuestro planeta por partículas de polvo interplanetario, asteroides, meteoritas o cometas; y 2) la endógena, que se refiere a que fueron sintetizados en la Tierra en mezclas atmosféricas, oceánicas o manantiales hidrotermales (Zaia *et al.*, 2008). Por lo tanto, entender esto, es muy relevante ya que los aminoácidos son bloques de construcción fundamentales de la vida terrestre (Koga & Naraoka, 2017).

En este trabajo se utilizó a la L-alanina como prototipo de materia orgánica en los procesos de evolución química, por lo que, a continuación, se mencionan algunos aspectos relevantes de este aminoácido.

1. 2. 2. Alanina

La alanina ($C_3H_7NO_2$), con una masa molar de 89.09 g/mol, es el aminoácido más pequeño después de la glicina ($C_2H_5NO_2$), es hidrofóbico y es un aminoácido no esencial para los seres humanos debido a que se puede sintetizar metabólicamente. Contiene un grupo amino ($-NH_2$) de naturaleza básica y un grupo carboxilo ($-COOH$) de carácter ácido, ambos unidos al átomo de carbono central que también lleva una cadena lateral del grupo metilo ($-CH_3$) (**Figura 1. 12**). Es por ello, que su nombre según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) es ácido 2-aminopropanoico, estando clasificado como un aminoácido alifático no polar.

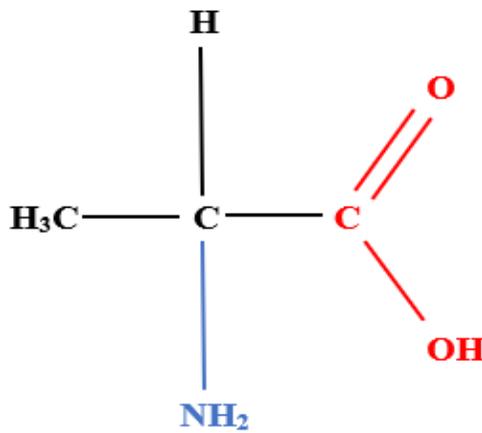


Figura 1. 12. Estructura química de la alanina.

Así mismo, como se aprecia en la (**Figura 1. 11**), la alanina tiene dos isómeros²⁰, la L-alanina es uno de los 20 aminoácidos proteicos debido a que se incorpora a las proteínas y ocupa el segundo lugar después de la leucina en frecuencia, mientras que la D-alanina se encuentra en algunas las paredes celulares de bacterias. En condiciones biológicas la alanina

²⁰ Compuestos químicos que tienen la misma fórmula molecular, pero difieren en su estructura química, y, por lo tanto, poseen diferentes propiedades.

existe en su forma zwitteriónica, en la cual su grupo amino está protonado (como -NH_3^+) y su grupo carboxilo desprotonado (como -COO^-) (**Figura 1. 13**).

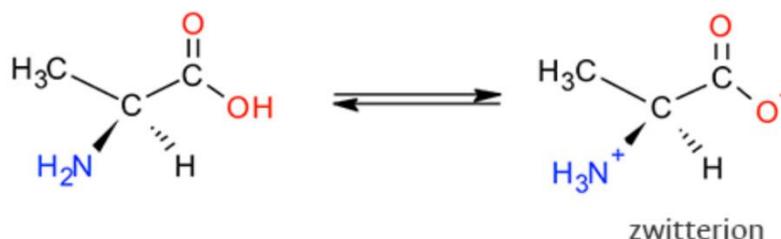


Figura 1. 13. Forma zwitterionica del aminoácido de alanina. Tomado de: http://red.unal.edu.co/cursos/ciencias/mtria_ensenanza/proteinas/html/contenidos_05.html.

En la (**Figura 1. 14**) se muestra la curva de titulación²¹ de la alanina, en la cual, se aprecia que para este aminoácido, el pK_a del grupo carboxilo es de 2.34, mientras que el pK_a del grupo amino es de 9.69, por lo que el punto medio entre estos dos valores, y el cual resulta ser el punto pI de la alanina es de 6.02 (Moreno, 2015).

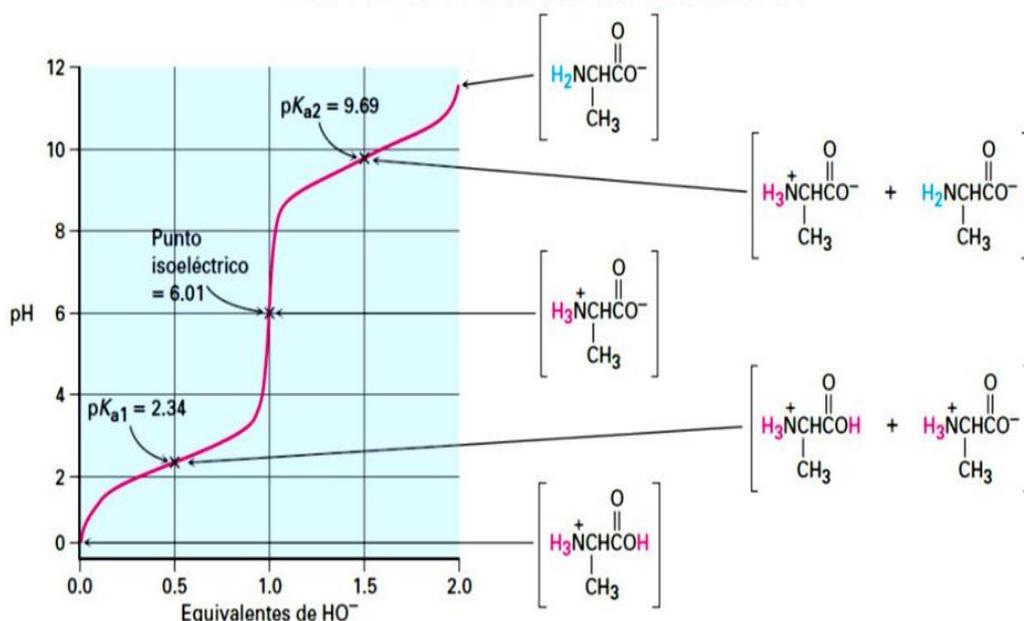


Figura 1. 14. Curva de titulación de la alanina, a partir de la cual se determina el valor del punto isoeléctrico del aminoácido (en disolución básica, el aminoácido es desprotonado actuando principalmente como un anión, mientras que, en disolución ácida, la alanina es protonada, existiendo principalmente como catión). Tomado de: (<https://slideplayer.es/slide/5250393/>).

²¹ Representación gráfica de la variación de pH de una disolución de un ácido o de una base en función del volumen de agente titulante añadido.

Esto significa que, a un pH neutro, la alanina tiene carga cero, a un pH ácido, tendrá preferentemente carga positiva, mientras que, en un medio básico o alcalino, la carga de la alanina será preferentemente negativa, lo cual, es importante considerar cuando se quiere determinar la posible interacción entre la alanina con una superficie mineral cuya carga superficial también puede variar en estas condiciones de pH.

1. 2. 3. Síntesis de la alanina

En 1850, el químico alemán Adolph Strecker reportó que de la reacción química que se llevaba a cabo a partir de una disolución acuosa de NH_3 , HCN y acetaldehído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), daba como resultado la síntesis de un nuevo compuesto al que llamó alanina (**Figura 1. 12**) (Strecker, 1850). Es por ello, que la obtención de la alanina es considerada como la primera síntesis conocida de un aminoácido mediante un proceso denominado síntesis de Strecker (obtención de un aminoácido a partir de aldehídos o cetonas) (**Figura 1. 15**), pudiendo ser este uno de los métodos para la síntesis de aminoácidos en la Tierra primigenia antes del origen de la vida (Miller, 1957; Aiba *et al.*, 2016).



Figura 1. 15. Síntesis de Strecker. Modificado de: (Ohkouchi & Takano, 2013).

Posteriormente, en 1953, Stanley Miller mencionó que Oparin, Urey y Bernal sugirieron que los compuestos orgánicos que sirven como base para la vida se formaron cuando la Tierra tenía una atmósfera reductora con CH_4 , NH_3 , H_2 y agua, en lugar de una oxidante conformada de CO_2 , N_2 , O_2 y agua como se creía antes (Miller, 1953). Para probar esta hipótesis, Miller

hizo un experimento en el que simuló una atmósfera reductora añadiendo los gases de CH₄, H₂, NH₃, y agua (**Figura 1. 16**), la mezcla era calentada para que el vapor se mezclara con el resto de los gases, y estos a su vez eran sometidos a descargas eléctricas con el objetivo de formar radicales libres²² (Miller, 1953), ya que, de usar otras fuentes de energía como la radiación o el calor, estas resultarían demasiado energéticas y probablemente destruirían cualquier compuesto orgánico al mismo ritmo que se sintetizaba. Este proceso permitió observar un cambio de coloración en la mezcla gaseosa después de unos días (Bada *et al.*, 2015).

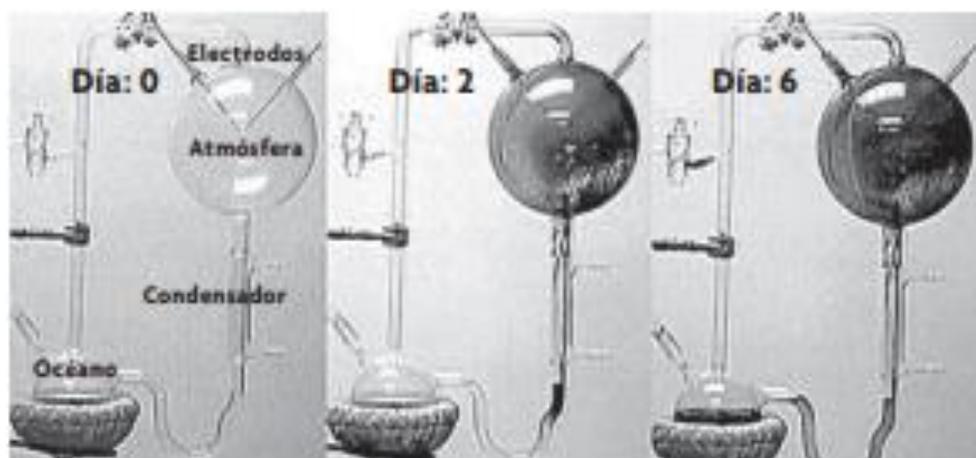


Figura 1. 16. Serie temporal del experimento de Stanley Miller realizado en su laboratorio por sus estudiantes y Jeffrey L. Bada alrededor de 1997 y 1998, el cuál muestra la acumulación de aminoácidos y compuestos orgánicos. Tomado de: (Bada *et al.*, 2015).

Posteriormente, Miller analizó la fase acuosa de su experimento mediante cromatografía de papel (**Figura 1. 17**), detectando aminoácidos, los cuales no son volátiles, como la glicina, α -alanina y β^{23} -alanina y la posible identificación de ácido aspártico y ácido- α -aminobutírico y dos compuestos que no pudo identificar marcadas como A y B (**Figura 1. 17**) (Miller, 1953).

²² Átomos o moléculas que tienen uno o más electrones desapareados en su orbital más externo.

²³ De acuerdo a la posición del grupo (-NH₂) con referencia al grupo (-COOH), los aminoácidos se clasifican en 1) alfa (α) cuando el grupo (-NH₂) está unido al átomo de carbono inmediatamente adyacente al grupo (-COOH), 2) beta (β) si el grupo (-NH₂) está unido al carbono segundo a partir del grupo (-COOH) y 3) gamma (γ) si el grupo (-NH₂) está unido al carbono tercero a partir del grupo (-COOH).

De esta manera, el experimento demostró cómo los compuestos orgánicos asociados con la bioquímica se podían sintetizar bajo las condiciones posibles de la Tierra primigenia (Bada *et al.*, 2015), entre los cuales se encuentra la alanina.

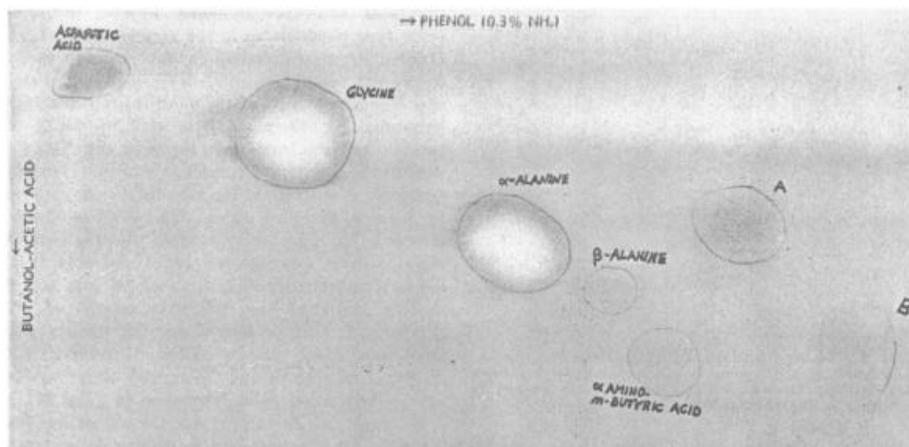


Figura 1. 17. Cromatograma de papel que muestra los aminoácidos reportados en el experimento de Stanley Miller. Tomado de: (Miller, 1953).

Así mismo, posteriormente se analizaron muestras conservadas por Miller de un experimento que hizo en 1958, las cuales se habían generado utilizando una mezcla gaseosa de CH_4 , NH_3 , ácido sulfhídrico (H_2S) y CO_2 . Estas muestras fueron analizadas por técnicas analíticas modernas usando cromatografía líquida y espectrometría de masas, lo que ayudó a detectar una mayor cantidad de compuestos orgánicos, entre los que se incluyen 23 aminoácidos de dos a seis carbonos (incluyendo la alanina y β -alanina), 10 dipéptidos con glicina, tres dicetopiperazina con glicina (dipéptidos cíclicos), 4 aminas de uno a dos carbonos, así como 7 compuestos orgánicos de azufre (**Tabla 1. 2**) cuyas abundancias son similares a las encontradas en algunas meteoritas carbonosas, lo que sugiere que el H_2S (emitido en procesos asociados a fenómenos volcánicos y manantiales hidrotermales) pudo tener un papel importante en las reacciones prebióticas en los primeros ambientes del Sistema Solar (Parker *et al.*, 2011; Bada *et al.*, 2015).

Tabla 1. 2. Compuestos orgánicos detectados en el experimento de Stanley Miller de 1958. Tomado de (Bada *et al.*, 2015).

Aminoácidos	Aminas	Péptidos
Glicina	Metilamina	Glicil-alanina
Alanina	Etilamina	Glicil-treonina
B-Alanina	Etanolamina	Glicil-prolina
Serina	Isopropilamina	Prolil-glicina
Isoserina	N-propilamina	Glicil-valina
Ácido α -aminoisobutírico	Cisteamina	Valil-glicina
Ácido β -aminoisobutírico		Ácido glicil-glutámico
Ácido α -aminobutírico		Glutamil-glicina
Ácido β -aminobutírico		Leucil-glicina
Ácido γ -aminobutírico		ciclo(glicilglicina)
Homoserina		ciclo(glicilprolina)
α -Metilserina		ciclo(leucilglicina)
Treonina		
Ácido aspártico		
Ácido β -hidroxiaspártico		
Valina		
Isovalina		
Norvalina		
Ornitina		
Ácido glutámico		
Ácido α -metilglutámico		
Leucina		
Isoleucina		
Ácido α -aminoadípico		
Fenilalanina		
Ácido homocisteico		
S-Metilcisteina		
Metionina		
Metionina sulfóxido		
Metionina sulfona		
Etionina		

Por otra parte, se ha sintetizado β -alanina por un proceso conocido como Fischer-Tropsch (**Figura 1. 18**), que consiste en la producción de hidrocarburos a partir de reacciones a altas temperaturas entre los gases de CO e H₂ (Fornaro, Steele, *et al.*, 2018).

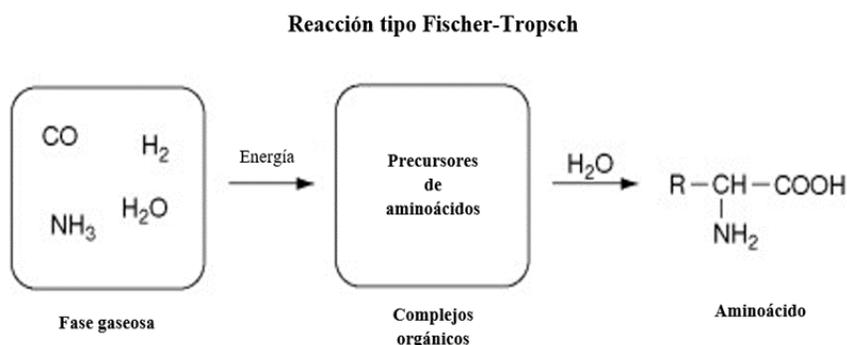


Figura 1. 18. Reacción Fischer-Tropsch. Modificado de: (Ohkouchi & Takano, 2013).

En la Tierra primigenia, la reacción de Fischer-Tropsch podría tener lugar sólo en áreas limitadas, como cuando los gases volcánicos y las cenizas salen de un volcán y se apagan al entrar en la atmósfera o cuando los gases atmosféricos pasan sobre un lecho de lava fundida, siempre que la atmósfera contuviera CO y H₂. Dado que las áreas para las reacciones de Fischer-Tropsch son tan limitadas, esta no sería la principal fuente de compuestos orgánicos en la Tierra primigenia. Sin embargo, esta reacción pudo haber jugado un papel importante en la síntesis prebiótica de algunos compuestos difíciles de sintetizar por otras reacciones como los hidrocarburos de cadena lineal y ácidos grasos (Miller *et al.*, 1976).

Existen otras propuestas de síntesis abiótica de alanina, por ejemplo, en otros experimentos, la síntesis térmica de aminoácidos ocurrió en una atmósfera primitiva simulada de CH₄, NH₃ y agua, seguida de hidrólisis²⁴ ácida de los productos, obteniéndose β -alanina con alto rendimiento, en relación con otros aminoácidos y el β -amino- η -ácido

²⁴ Reacción química entre una macromolécula y una molécula de agua (H₂O), en la cual, los átomos del agua se separan (hidrógeno y oxígeno), generándose otra especie química.

butírico ($C_4H_8O_2$). Se postuló que estos aminoácidos se originan respectivamente de la hidrólisis del β -aminopropionitrilo y del intermedio nitrilo que surge desde la adición de NH_3 al crotononitrilo (C_4H_5N). La evidencia de esta ruta fue la identificación de ácido succínico ($C_4H_6O_4$) y N-metil- β -alanina que probablemente son producto de hidrólisis de intermedios del nitrilo (Evered, 1974; Miller *et al.*, 1976).

Por otro lado, también se ha propuesto la participación de superficies sólidas en la síntesis de alanina, por ejemplo, existen reacciones de aminación reductora en presencia de un compuesto carbonilo (C_nO_2) precursor y NH_3 , impulsadas por oxihidróxidos de hierro (superficies sólidas) similares a los que probablemente se encontraban en la Tierra primigenia, manantiales hidrotermales y sedimentos. Una de estas reacciones es la del $C_3H_4O_3$, importante para la aparición del metabolismo, ya que es intermediario en diversas vías metabólicas, así como que se ha demostrado que el $C_3H_4O_3$ y otros α -cetoácidos pueden reaccionar en presencia de minerales de sulfuro de metales de transición para formar lactato ($C_3H_6O_3$), β -hidroxicetonas, tiol (en presencia de sulfuro) y alanina (en presencia de NH_3) (Barge *et al.*, 2019).

Igualmente, se ha visto que en presencia de NH_3 , el rendimiento de la síntesis de alanina a partir del $C_3H_4O_3$ (y si la alanina se formó a favor de algún otro producto) dependía del mineral presente (Novikov & Copley, 2013), así como la aminación reductora de α -cetoácidos en presencia de hidróxido de hierro reducido producía fenilalanina ($C_9H_{11}NO_2$) (Huber & Wächtershäuser, 2003).

De esta forma, se ha mostrado que precipitados de oxihidróxidos de hierro en sistemas acuosos son altamente reactivos para provocar reacciones de $C_3H_4O_3$, y la oxidación parcial del mineral de hidróxido de hierro fue eficaz para promover la aminación reductora a alanina,

a provocar el surgimiento de la vida. Por ejemplo, el contenido orgánico presente en los cometas es de gran interés debido a que representan un depósito de materiales primitivos en el Sistema Solar ya que es probable que estos cuerpos consistan en materiales interestelares procesados en las nebulosas protosolares (Altwegg *et al.*, 2016).

Esto se debe a que los cometas son restos de cuando se formó el Sistema Solar y expulsados a regiones externas más allá de la órbita de Neptuno, el cinturón de Kuiper y la nube de Oort (**Figura 1. 20**), conteniendo material original en forma de hielo y polvo en una parte congelada llamada núcleo y han sufrido pocos cambios de sus estados primordiales, estando la composición de este núcleo determinada por la sublimación de sus componentes al entrar al Sistema Solar (Prialnik *et al.*, 2004; Cochran *et al.*, 2015).

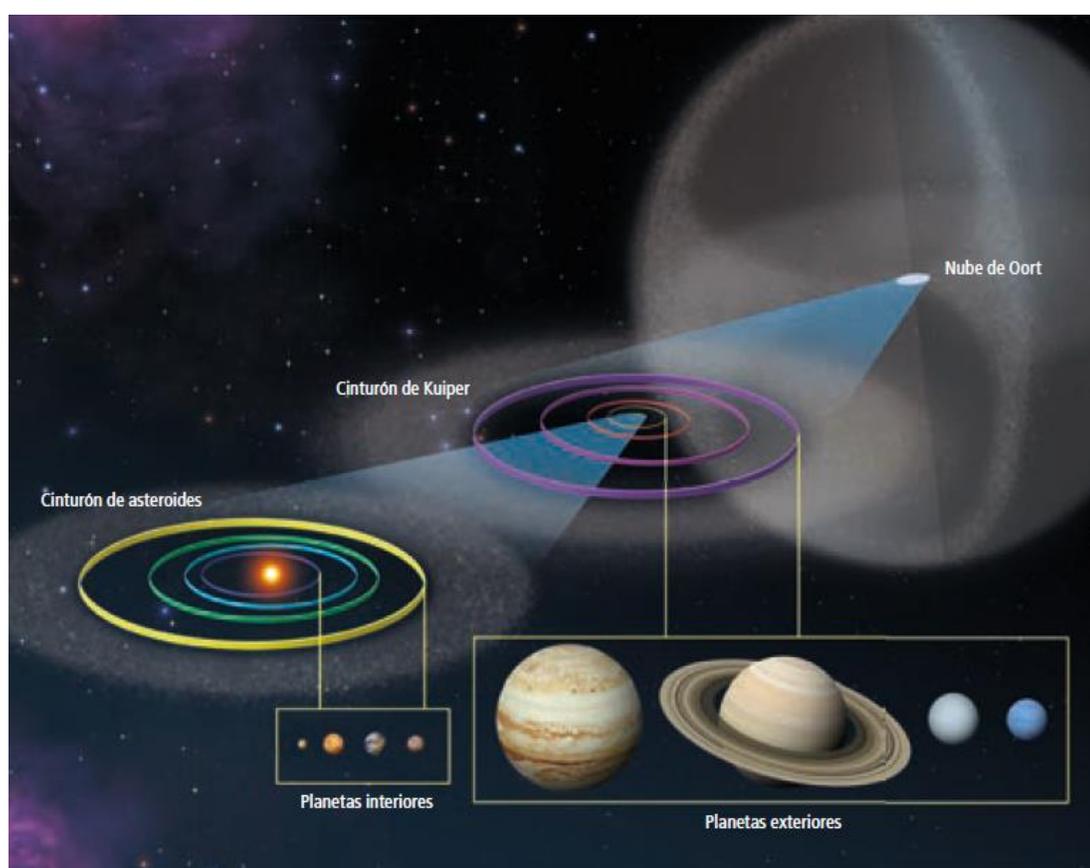


Figura 1. 20. Ubicación del cinturón de asteroides, el cinturón de Kuiper y la nube de Oort, estos últimos dos, es de donde provienen la mayoría de los cometas. Tomado de: (Rubiera, 2018).

Los principales componentes de un cometa son: (1) hielo (~ 50%), dominado por hielo de agua y pequeñas contribuciones de CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, metanol (CH₃OH), cianuro de hidrógeno (HCN) y otras moléculas traza, las cuales son importantes, porque pueden darnos pistas sobre las condiciones en las que se formaron los cometas; (2) silicatos cristalinos (~25%); (3) material refractario orgánico (~25%); y (4) pequeñas moléculas carbonosas (**Tabla 1. 3**), aunque se debe considerar que la composición original de estos cuerpos puede ser diferente en función de su lugar de origen (Greenberg & Li, 1999). Asimismo, cuando los cometas se acercan al Sol, se calientan, los hielos subliman, y el gas resultante lleva consigo granos refractarios²⁵, orgánicos refractarios, granos helados y agregados de hielo y polvo (Cochran *et al.*, 2015).

Tabla 1. 3. Distribución por fracción de masa de los principales componentes químicos del núcleo de un cometa: (a) derivado de los volátiles del cometa, (b) derivado de los mantos de hielo en polvo. Modificado de: (Greenberg & Li, 1999).

Fracción de masa	Materiales								
	Silicatos	Carbón	Orgánicos refractarios	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₃ OH	H ₂ CO	(Otros)
(a)	0.26	0.086	0.23	0.31	0.024	0.03	0.017	0.005	0.04
(b)	0.26	0.092	0.23	0.26	0.02	0.03	0.03	0.02	0.05

En muestras de polvo del cometa Wild 2 traídas por la misión Stardust en el 2004 (**Figura 1. 21**) y analizadas mediante cromatografía líquida con detección de fluorescencia UV y espectrometría de masas de tiempo de vuelo (LC-FD/ToF-MS), se encontraron moléculas orgánicas tales como C₂H₅NO₂, metilamina (CH₃NH₂), etilamina (C₂H₅NH₂), L-alanina, β-alanina, γ-amino-η-ácido butírico y etanolamina. Sin embargo, todos estos aminoácidos sugieren ser contaminación terrestre a excepción de la C₂H₅NO₂ y sus aminas precursoras CH₃NH₂ y C₂H₅NH₂, cuyo origen sería cometario por su alta abundancia relativa en las láminas de aerogel expuesta al cometa en comparación con la muestra de testigo no expuesta

²⁵ Propiedad de ciertos materiales para resistir altas temperaturas sin descomponerse.

(Glavin *et al.*, 2008; Altwegg *et al.*, 2016) . De la misma manera, la L-alanina y la β -alanina se detectaron por encima de los niveles en los extractos de las láminas, pero las abundancias de estos aminoácidos (1 a 3 pmol/cm²) eran demasiado bajas para las mediciones de isótopos de carbono utilizando los métodos actuales y determinar su origen. Sin embargo, la falta de D-alanina sugiere que la L-alanina sería una contaminación terrestre, mientras que la β -alanina puede ser de origen cometario (Elsila *et al.*, 2009).

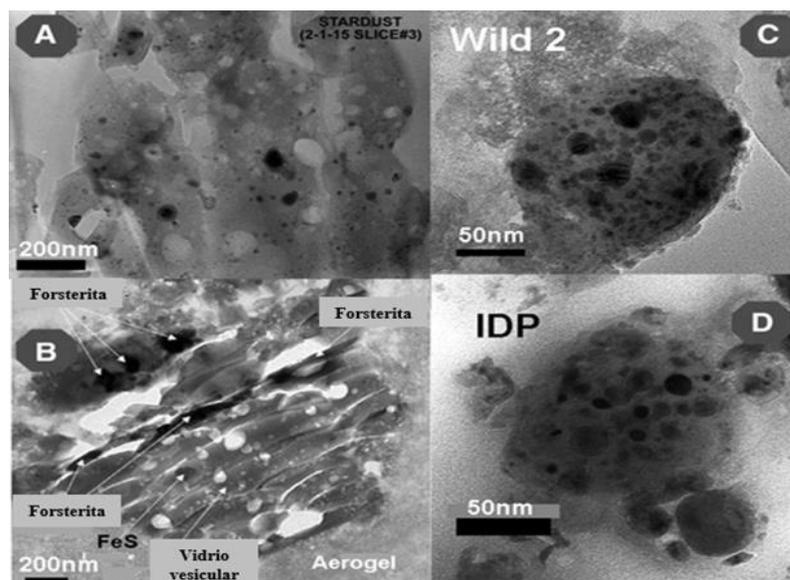


Figura 1. 21. Imágenes de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de granos del cometa Wild 2. (A) Vista del aerogel comprimido y vesicular fundido que rodea los granos y el revestimiento de las paredes de la muestra. Los objetos de color gris oscuro y negro son silicatos mezclados, metal Fe-Ni y sulfuros de Fe-Ni. (B) Grano de Wild 2 compuesto predominantemente de forsterita y sulfuros de Fe, cubierto por aerogel comprimido a derretido. (C) Cuerpo vídrioso de la muestra 10 de Wild 2, que se asemeja a un vidrio con incrustaciones de metales y sulfuros (GEM); Las inclusiones oscuras redondeadas son predominantemente metal Fe-Ni, sulfuros de Fe-Ni y silicatos ferromagnesianos. (D) GEM de partículas de polvo interplanetario (IDP) condritico anhidro; Las inclusiones oscuras redondeadas son predominantemente metal Fe-Ni, sulfuros de Fe-Ni y silicatos ferromagnesianos. Modificado de: (Zolensky *et al.*, 2006).

A pesar de no haber una detección concluyentes de la presencia de estos aminoácidos, nucleobases y compuestos relacionados, la confirmación de que la glicina, el aminoácido más simple está presente en el cometa Wild 2 (Paula *et al.*, 2010) es de gran importancia debido a que este es precursor de otros aminoácidos más complejos como la alanina (**Figura 1. 22**).

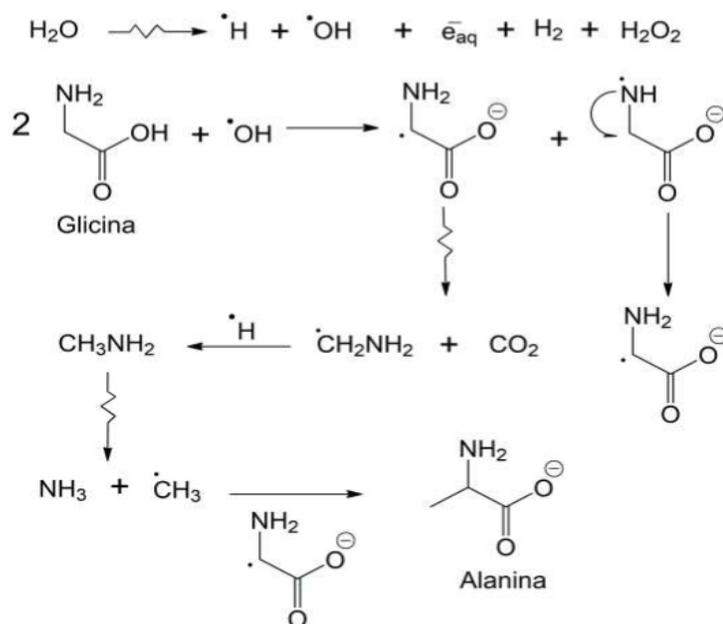


Figura 1. 22. Mecanismo propuesto para la formación de alanina a partir de la glicina. Tomado de: (Meléndez, 2018).

1. 2. 4. 2. Meteoritas

A pesar de la gran heterogeneidad de las regiones galácticas e interestelares, la química orgánica en el Universo parece seguir caminos similares. La mayor fracción de carbono del Universo está incorporada en moléculas aromáticas (HAPs y macromoleculares de estructuras aromáticas sólidas). El carbono macromolecular constituye aproximadamente el 80% del carbono de las meteoritas y es probable que también esté presente en los cometas. Así, las moléculas de gran relevancia astrobiológica, como los heterociclos, los aminoácidos y los primeros azúcares se han identificado en cantidades traza (ppb: partes por mil millones) en extractos de meteoritas carbonosas (Ehrenfreund & Sephton, 2006).

Es por ello que la distribución de aminoácidos extraterrestres se ha examinado extensamente utilizando condritas carbonáceas, que son las meteoritas químicamente más primitivas que contienen componentes volátiles como agua y materia orgánica, tales como

las meteoritas Allende y Murchison, caídas en 1969 en México y Australia respectivamente (Koga & Naraoka, 2017).

Las condritas carbonáceas probablemente se originaron en la parte exterior del cinturón de asteroides (**Figura 1. 20**) y han sido estudiadas ampliamente debido a que tienen composiciones que son consistentes con un origen primitivo, es decir, una composición de elementos no volátiles, por lo que no puede haber tenido lugar ningún fraccionamiento ígneo después de su formación en la nebulosa solar. La mayoría de las condritas carbonáceas consisten en cóndrulos²⁶ esféricos vítreos incrustados en una matriz de grano fino (**Figura 1. 23**), que se cree que es el polvo original (relativamente sin procesar) a partir del cual se formaron los planetas. En promedio, estas condritas contienen hasta un 3% en peso en forma de carbonatos o de compuestos orgánicos (Botta & Bada, 2002) y más del 3% de la cantidad total de carbono presente está en forma de granos presolares. También, hay una fracción soluble de compuestos orgánicos, donde la mayoría están compuestos por HAPs (Botta & Bada, 2002; Andersen & Haack, 2005).

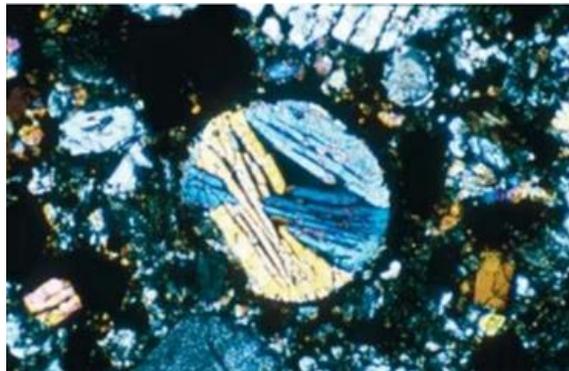


Figura 1. 23. Fotografía de un cóndrulo de la meteorita Allende. El cóndrulo se muestra en luz polarizada que lo hace fácil de distinguir los minerales constituyentes. La mayoría de los cóndrulos consisten en olivino o piroxeno y se cree que se han formado por el derretimiento del polvo primordial durante la primera parte de formación del Sistema Solar. Tomado de: (Andersen & Haack, 2005).

²⁶ Son gránulos esféricos formados por distintos minerales, y cuyo tamaño oscila de micras a centímetros.

De igual modo, se puede obtener información astrobiológicamente relevante sobre las condiciones tempranas del Sistema Solar tomando en cuenta los cóndrulos conformados principalmente de silicato ferromagnesiano (hay dos tipos de cóndrulos: tipo I, que son pobres en óxido de hierro y volátiles; y tipo II, ricos en óxidos de hierro) y las inclusiones ricas en calcio y aluminio (CAI) dentro de las condritas carbonáceas formadas hace aproximadamente 4,567 Ma, por lo que estos son considerados el material más antiguo del Sistema Solar (**Figura 1. 24**), y además, se ha reportado la presencia de aminoácidos (entre los cuales se incluye la alanina) e hidrocarburos en estos tipos de meteoritas, los cuales se habrían formado antes de su llegada a la Tierra, basándose en la naturaleza racémica de los compuestos orgánicos, su composición isotópica y la presencia de compuestos orgánicos raros o ausentes en la Tierra (Kvenvolden *et al.*, 1970; Andersen & Haack, 2005).

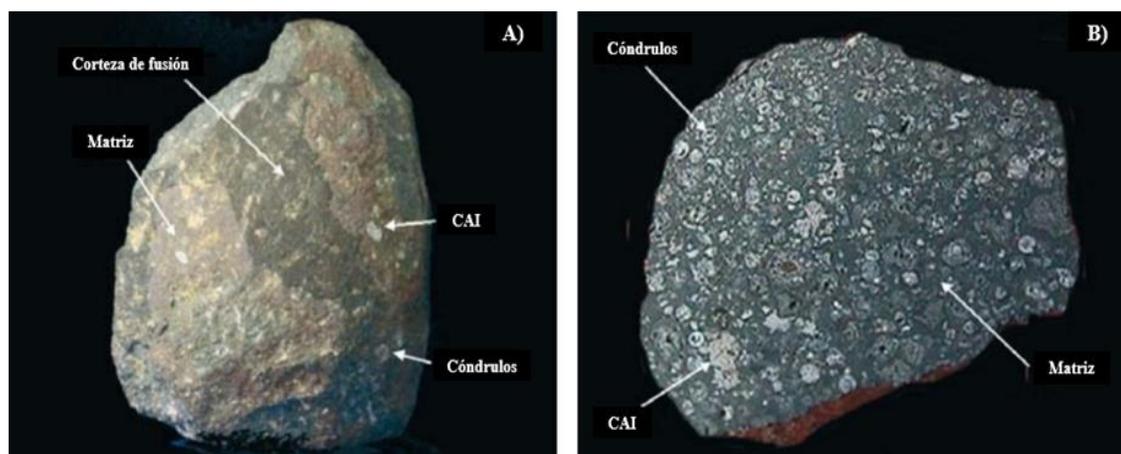


Figura 1. 24. A) Fragmento de la condrita carbonosa Allende. La meteorita está compuesta de polvo oscuro de grano fino, inclusiones esféricas de tamaño milimétrico (cóndrulos) e inclusiones blancas conocidas como inclusiones ricas en calcio y aluminio (CAI). B) Parte pulida de la meteorita Allende que revela cóndrulos incluidos conformados de silicato y metal. Los cóndrulos se enfriaron en una escala de tiempo de minutos y luego se agregaron con otros minerales para formar las condritas. Modificado de: (Andersen & Haack, 2005).

Los aminoácidos que se han identificado en varias meteoritas se pueden dividir en dos clases: los presentes en las proteínas y los que no lo están (Evered, 1974). En general, se considera que los aminoácidos meteoríticos podrían formarse en los cuerpos parentales del

meteorito mediante la reacción de Strecker (por la cual, se podría producir la alanina) (**Figura 1. 25**), en la que el aldehído o la cetona reaccionan con el cianuro (CN) proveniente del HCN y el NH₃, seguido de hidrólisis para producir α-aminoácidos. Sin embargo, la reacción de Strecker produce solo α-aminoácidos (es decir, que llevan el grupo amino y carboxilo en el mismo carbono) y no puede explicar la formación de otros aminoácidos (estructuras β, γ y δ) (Koga & Naraoka, 2017).

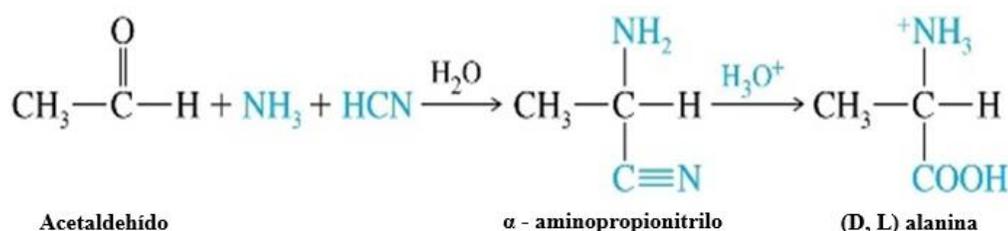


Figura 1. 25. Síntesis de Strecker para la producción de alanina. Modificado de: https://wps.prenhall.com/wps/media/objects/340/348272/wade_ch24.html.

La presencia de aminoácidos no proteicos D- y L-β-ácido aminoisobutírico y β-alanina, se describe como prueba del origen autóctono de los aminoácidos de las meteoritas en contra de la contaminación terrestre, por lo que se puede entender que estos β-aminoácidos surgen por condensación prebiótica de NH₃, CH₄, H₂, agua y otras moléculas primordiales simples, ya que como se vio, los β-aminoácidos y otros aminoácidos pueden surgir de esta manera por síntesis de Fischer-Tropsch en el laboratorio (Evered, 1974).

Ahora, para entender cómo se ha podido determinar que la presencia de los aminoácidos D- y L-β-ácido aminoisobutírico y β-alanina hallados en meteoritas son autóctonos, se debe saber que son los isótopos estables. Los isótopos son formas diferentes de un mismo elemento químico que difieren en el número de neutrones presentes en su núcleo y, por lo tanto, en su masa (Guerrero & Berlanga, 2000), y a su vez estos se dividen en estables e inestables.

La estabilidad de los isótopos está determinada por la gran energía de enlace que no permite que el núcleo sea separado en sus partículas individuales (Criss, 1999), por lo que se considera que un núcleo atómico es estable cuando no se desintegra espontáneamente transcurrido un cierto periodo de tiempo y por lo general son aquellos isótopos que no participan en ningún proceso de desintegración nuclear (Fry, 2006). Así, algunos elementos con isótopos estables son el H, C, N, O y S, los cuales se encuentran ampliamente distribuidos en la litósfera, hidrósfera, biósfera y atmósfera. Estos isótopos estables están constituidos de un isótopo de mayor abundancia (isótopo ligero) y uno o dos de menor abundancia (isótopo pesado) (**Tabla 1. 4**) (Guerrero & Berlanga, 2000).

Tabla 1. 4. Isótopos ligeros y pesados de cinco elementos y sus proporciones en el medio. Tomado de: (Fry, 2006).

Elemento	Isótopo pesado	Isótopo ligero	% Isótopos pesados	% Isótopos ligeros	Estándar
Hidrógeno	^2H	^1H	0.01	99.99	Agua Oceánica Media Estándar
Carbono	^{13}C	^{12}C	1.10	98.90	Belemnite de la formación Cretácica PeeDee
Nitrógeno	^{15}N	^{14}N	0.36	99.64	Nitrógeno atmosférico
Oxígeno	^{18}O , ^{17}O	^{16}O	0.20	99.75	Agua Oceánica Media Estándar
Azufre	^{33}S , ^{34}S , ^{36}S	^{32}S	4.19	95.03	Troilita de la meteorita del Cañón del Diablo

La porción del isótopo pesado con respecto al ligero es comparada con un estándar, los cuales varían dependiendo del isótopo estable analizado (**Tabla 1. 4**), y una vez llevado a cabo las comparaciones entre los isótopos ligeros y pesados contra el estándar, a los valores obtenidos se les representa con la notación delta (δ). De esta forma, midiendo la cantidad de isótopos estables en una sustancia, se puede saber si es de origen biológico, ya que la materia viva prefiere las moléculas con isótopos ligeros e incorpora menos de los pesados (Guerrero & Berlanga, 2000).

Fue así, como a partir del análisis de muestras de la meteorita Murchison se encontraron varios compuestos orgánicos, incluida la alanina (**Figura 1. 26**). Por análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas de la relación de isótopos se obtuvo que la alanina autóctona encontrada en la meteorita Murchison tiene un exceso de enantiómero L de aproximadamente el 33% (Engel & Macko, 1997). Además, se hallaron valores de $\delta^{15} \text{N}$ muy similares para L-alanina y D-alanina, que son demasiado altos en comparación con los de los aminoácidos terrestres, por lo cual, se argumentó que se puede descartar la contaminación de la meteorita por L-alanina terrestre, y análisis anteriores mostraron que la alanina del interior de Murchison es racémica, siendo la alanina uno de los más de 70 aminoácidos encontrados en esta meteorita (**Figura 1. 26**), muchos de los cuales parecen ser exclusivamente extraterrestres, pero no se puede descartar la posibilidad de que esta posible abundancia de L-alanina se deba a aminoácidos que eluyen casi al mismo tiempo (**Figura 1. 27**) (Cronin, 1976; Pizzarello & Cronin, 1998).

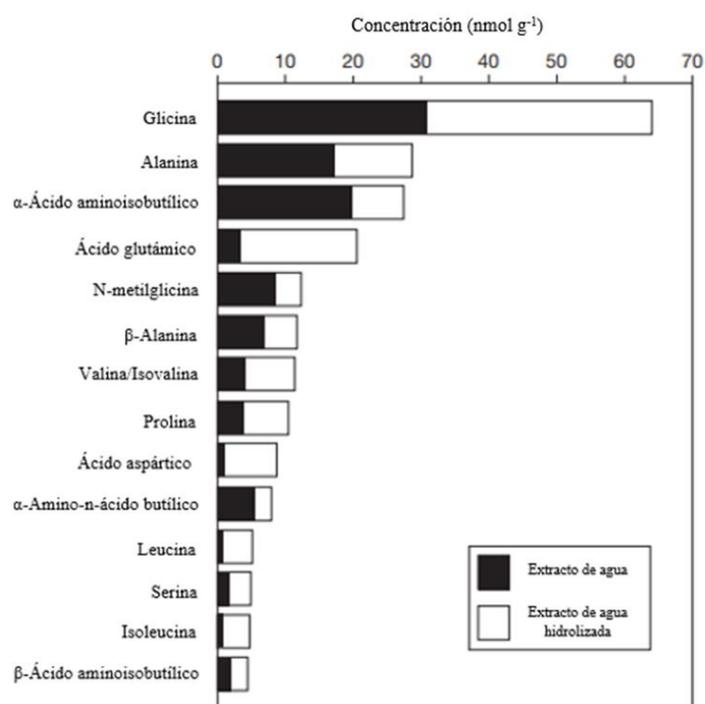


Figura 1. 26. Aminoácidos en extractos de agua detectados en fragmentos de la meteorita Murchison antes y después de hidrólisis ácida. Modificado de: (Ohkouchi & Takano, 2013).

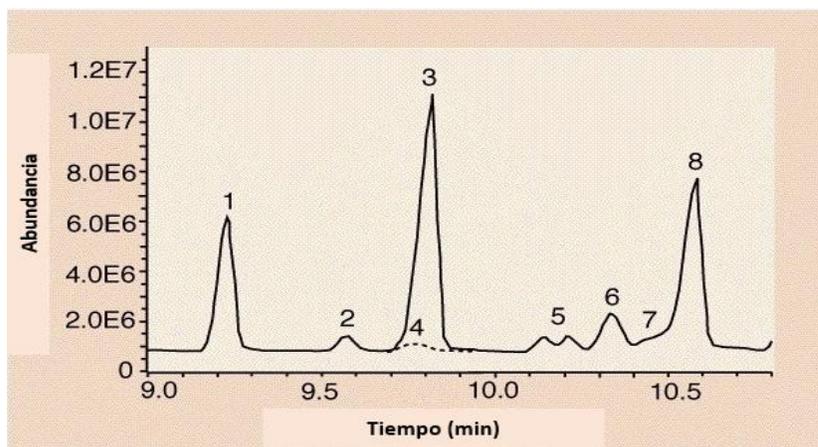


Figura 1. 27. Cronograma de iones totales de aminoácidos de un extracto de agua de la meteorita Murchison desalado. La línea de puntos es una traza de un solo ión (m/z 180). Los aminoácidos se identificaron a partir de espectros de masas. 1, D-alanina; 2, 2-amino-2-etilbutanoico; 3, L-alanina; 4, isómero de metil prolina o aminoácido C6 acíclico insaturado; 5, DL-2-metil Norvalina; 6, DL-N-metil alanina; 7, aminoácido C4 insaturado; 8, sarcosina. Modificado de: (Pizzarello & Cronin, 1998).

1. 2. 4. 3. Satélites del Sistema Solar

Diversos experimentos en los que se han simulado las atmósferas de Titán, satélite de Saturno y Tritón, satélite de Neptuno, sugieren la presencia de diversos aminoácidos, entre los que se incluye la alanina (McDonald *et al.*, 1994), formada posiblemente por la síntesis de Strecker (Saxena, 2010).

Aunque aún se debate la composición de la atmósfera durante el tiempo en que se originó la vida en la Tierra, otros cuerpos del Sistema Solar tienen atmósferas que pueden ser más propicias para la síntesis orgánica. Un ejemplo es Titán, que tiene una atmósfera superior que consta de 98% de N_2 y 2% de CH_4 , junto con cantidades menores de otras especies, como H_2 , HCN, CO y orgánicos como C_2H_2 , etano (C_2H_6), etileno (C_2H_4) y cianoacetileno (C_3HN). Igualmente, la atmósfera de Titán está expuesta a varios tipos de procesamientos energéticos como son: 1) los rayos cósmicos de alta energía; 2) el viento solar intenso cuando está fuera de la magnetósfera de Saturno; 3) partículas cargadas de energía atrapadas cuando está dentro

de la magnetosfera de Saturno y 4) la quema de micrometeoroides en su atmósfera que puede producir polímeros orgánicos de mayor peso molecular (Saxena, 2010; Cleaves *et al.*, 2014), mientras que la atmósfera de Tritón se compone de una atmósfera tenue de N₂ (99.9%) y CH₄ (0.01%) (Lyons *et al.*, 1992).

Un modo en el que se trata de observar la posible formación de aminoácidos y polímeros es cuando se simulan en un laboratorio las condiciones presentes en las atmósferas de estos satélites (**Figura 1. 28**), generándose una especie de neblina conocida como toлина (término acuñado por Carl Sagan en 1979), la cual es un heteropolímero²⁷ producto del procesamiento energético de mezclas de gases abundantes en el cosmos, como CH₄, N₂ y agua, cuyas propiedades dependen de la fuente de energía usada y la abundancia inicial de los precursores (Sagan & Khare, 1979).

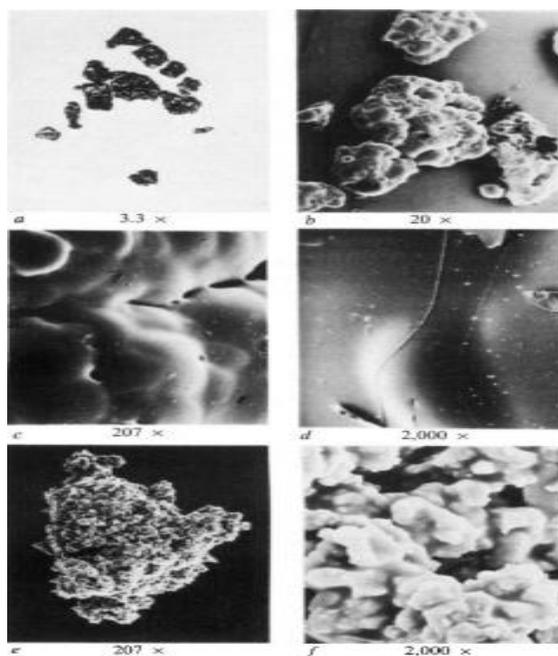


Figura 1. 28. Microscopía óptica a) y microscopía electrónica de barrido (b-d) de tolinas de chispa calentadas a 920°C. Las partículas más pequeñas en d) son del tamaño de un grano interestelar. También se muestra (e-f) la estructura bastante diferente de las tolinas UV sin S elemental, probablemente ricas en puentes de disulfuro. Tomado de: (Sagan & Khare, 1979).

²⁷ Polímero que está hecho de dos o más tipos diferentes de monómeros.

Con los datos recabados por el Cromatógrafo de Gases– Espectrometría de Masas (GC-MS) de la nave espacial Cassini, se informó que la formación de estas tolina ocurre en la atmósfera de Titán a altitudes de aproximadamente 1,000 km formados principalmente por la acción de la radiación solar UV (**Figura 1. 29**) y los electrones que salen del campo magnético de Saturno (Sagan & Khare, 1979; Saxena, 2010).

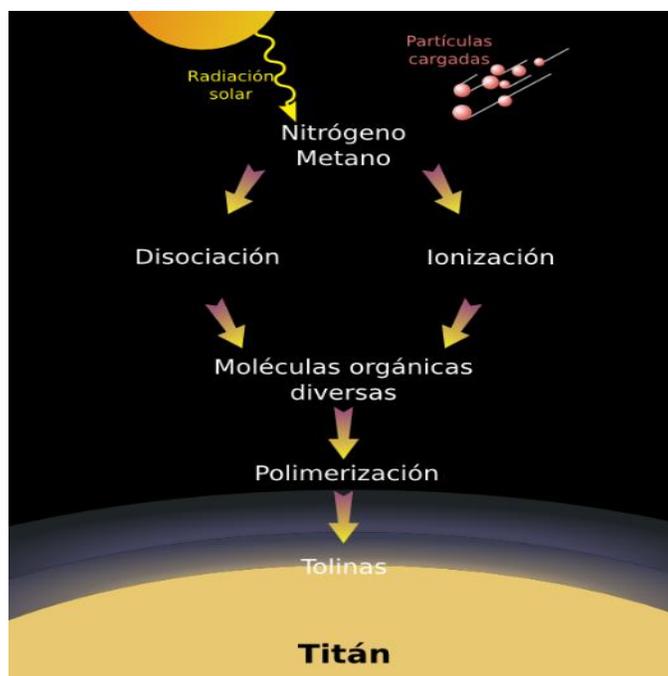


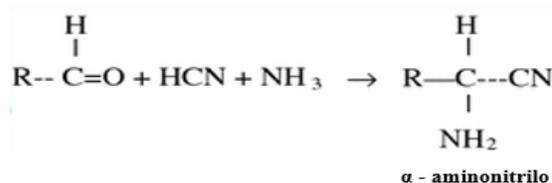
Figura 1. 29. Formación de tolina en la atmósfera de Saturno. Tomado de: <https://eltamiz.com/2014/03/13/el-sistema-solar-titan-ii/>.

A pesar de que no se ha detectado directamente la presencia de alanina en las tolina de Titán, las simulaciones hechas en el laboratorio y analizados por GC-MS, sugieren la formación de glicina y alanina mediante la síntesis de Strecker, donde el CH_2O y el $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ producidos en la atmósfera superior de Titán, reaccionarían con NH_3 y HCN para generar α -amino nitrilos, los cuales eventualmente llegarían a la superficie de Titán. Si estos se depositan en un sitio que tiene agua líquida por alguna actividad superficial como el

criovulcanismo²⁸ o impacto de asteroides, el segundo paso de la síntesis de Strecker implica la hidrólisis del grupo nitrilo del α -amino nitrilo que convierte este último en el α -aminoácido, entonces: si es $R=H$, el formaldehído se convierte en glicina; y si es $R=CH_3$, el acetaldehído se convierte en alanina (**Figura 1. 30**) (Saxena, 2010).

Síntesis de Strecker

Primer paso:



Segundo paso:

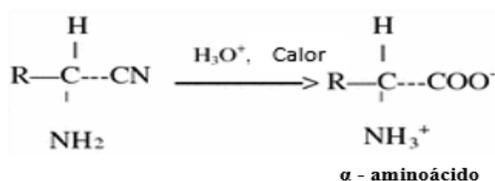


Figura 1. 30. Formación de glicina o alanina mediante la síntesis de Strecker que podría llevarse a cabo en Titán. Modificado de: (Saxena, 2010).

Así, evidencia experimental indica la posible presencia de alanina y otros aminoácidos en las atmósferas de Titán y de Tritón, ya que, en tolinas producidas por irradiación de una mezcla gaseosa de 0.9:0.1 y 0.999:0.001 de N_2/CH_4 respectivamente, y posteriormente analizadas por GC-MS, los resultados obtenidos muestran la síntesis de compuestos orgánicos, entre ellos aminoácidos, de los cuales se produjeron en mayor abundancia la glicina, ácido aspártico y α - y β -alanina (**Tabla 1. 5**), pudiéndose confirmar que su presencia se deriva de las tolinas y no se deben a contaminación microbiana o de otro tipo debido a la

²⁸ Es un tipo de vulcanismo que tiene lugar en objetos con muy baja temperatura, en el cual se expulsan volátiles como NH_3 , CH_4 y agua en estado líquido o vapor que tras la erupción se solidifican por las bajas temperaturas.

presencia de aminoácidos no biológicos, la ausencia de serina para el caso de la tolina de Titán y que los aminoácidos son racémicos (Khare *et al.*, 1986; McDonald *et al.*, 1994).

Tabla 1. 5. Compuestos orgánicos detectados en tolinas que simularon la atmósfera de los satélites de Titán y Tritón al someterlas a descargas eléctricas. Notas: t= trazas y n.d= no detectado. *Tomado de: (Khare *et al.*, 1986; McDonald *et al.*, 1994).

Compuestos orgánicos	Tolina de Titán (mg/g) *	Tolina de Tritón (mg/g)
Glicina	5.30	6.90
Alanina	0.70	1.16
β-alanina	1.20	0.50
Leucina	n.d	1.93
Valina	t	0.28
Serina	n.d	0.35
Treonina	t	0.22
Isovalina	t	n.d
Isoleucina	n.d	0.17
Prolina	n.d	0.17
Fenilalanina	n.d	0.16
Lisina	n.d	0.21
Arginina	n.d	0.53
Ácido aspártico	1.10	1.91
Ácido glutámico	0.40	1.47
α-amino-η-ácido butírico	0.10	0.08
β-amino-η-ácido butírico	0.20	n.d
γ-amino-η-ácido butírico	0.30	n.d
α-ácido aminoisobutírico	0.06	n.d
β-ácido aminoisobutírico	0.13	n.d
α, β-ácido diaminopropiónico	0.10	n.d
α, γ- diamino-η-ácido butírico	0.02	n.d
N-metilglicina	0.18	n.d
Urea	10.30	n. d
Aminoácidos	9.79	16.04
Urea	10.30	n.d

1. 3. Sitio geológico

Una cuestión importante que orienta la investigación sobre el origen de la vida se refiere en conocer las condiciones ambientales que propiciaron su aparición en la Tierra primigenia. Un sitio apropiado requeriría agua líquida, una fuente de compuestos orgánicos, una fuente de energía para impulsar las reacciones de polimerización y un proceso mediante el cual los compuestos estuvieran suficientemente concentrados para experimentar interacciones físicas y químicas (Deamer *et al.*, 2006). Es por ello, que conocer la evolución geológica de la Tierra es de gran importancia.

1. 3. 1. Evolución geológica de la Tierra

Como se puede ver en la (Figura 1. 31), la Tierra como planeta se formó hace aproximadamente 4,544 Ma a través de un proceso conocido como acreción, por el cuál, hubo una colisión y fusión de fragmentos de roca más pequeños denominados planetesimales²⁹, los cuales podían tener una composición metálica o de silicatos, además de agregarse más elementos como gas y cometas a la proto - Tierra, todo esto producto del disco protoplanetario a partir del cual se formó el Sol (~ 4,568 Ma) y el resto de los planetas del Sistema Solar (Wetherill, 1990). La acumulación de estos objetos se estima que duró entre 10-100 Ma. Sin embargo, el tamaño de la Tierra siguió creciendo debido a la caída de cuerpos más pequeños sobre la superficie del planeta, lo que provocó su calentamiento y la fusión de las zonas exteriores (Nikishin, 2011). Poco tiempo después de que se formara la Tierra, esta colisionó con un cuerpo del tamaño de Marte llamado Theia (teoría del gran impacto), este choque fue el que probablemente dio origen a la Luna (~ 4,520-4,320 Ma), además de que derritió y remodeló el manto de la Tierra (Pearce *et al.*, 2018).

Al final de la acreción, la Tierra estaba caliente y la parte exterior del planeta se fundió formando lo que se conoce como océano de magma. En estas condiciones, los componentes metálicos se hundieron y formaron un núcleo líquido metálico, en su mayoría ferroso, mientras que el material de silicato formó el manto (Wood *et al.*, 2006; Nikishin, 2011).

Aproximadamente entre 4,400 – 4,300 Ma la superficie de la Tierra comenzó a enfriarse por la disminución en la cantidad de meteoroides que caían, lo que permitió que apareciera

²⁹ Objeto sólido que surge durante el proceso de acumulación de planetas, cuya fuerza interna está dominada por su propia gravedad, y cuya dinámica orbital no es afectada significativamente por el arrastre del gas. Esto corresponde a objetos que tenían un diámetro mayor aproximadamente 1 km en la nebulosa solar.

la primera corteza terrestre que probablemente tenía una composición básica y ultrabásica. Una vez que la temperatura de la superficie de la Tierra fue menor que la temperatura de ebullición del agua, una gran cantidad de agua se precipitó sobre la superficie, formando los primeros océanos (**Figura 1. 31**) (Nikishin, 2011).

Es así, como debido a los constantes cambios que había en la Tierra primigenia, el periodo en el cual debió haber surgido la vida está delimitados por límites de tiempo internos y externos. Al límite exterior se le llama límite de habitabilidad, es decir, al momento en el que la Tierra se volvió habitable por primera vez para la vida según estimaciones, mientras que el límite interior, llamado firma biológica es el momento de la primera evidencia convincente de vida (**Figura 1. 31**) (Pearce *et al.*, 2018).

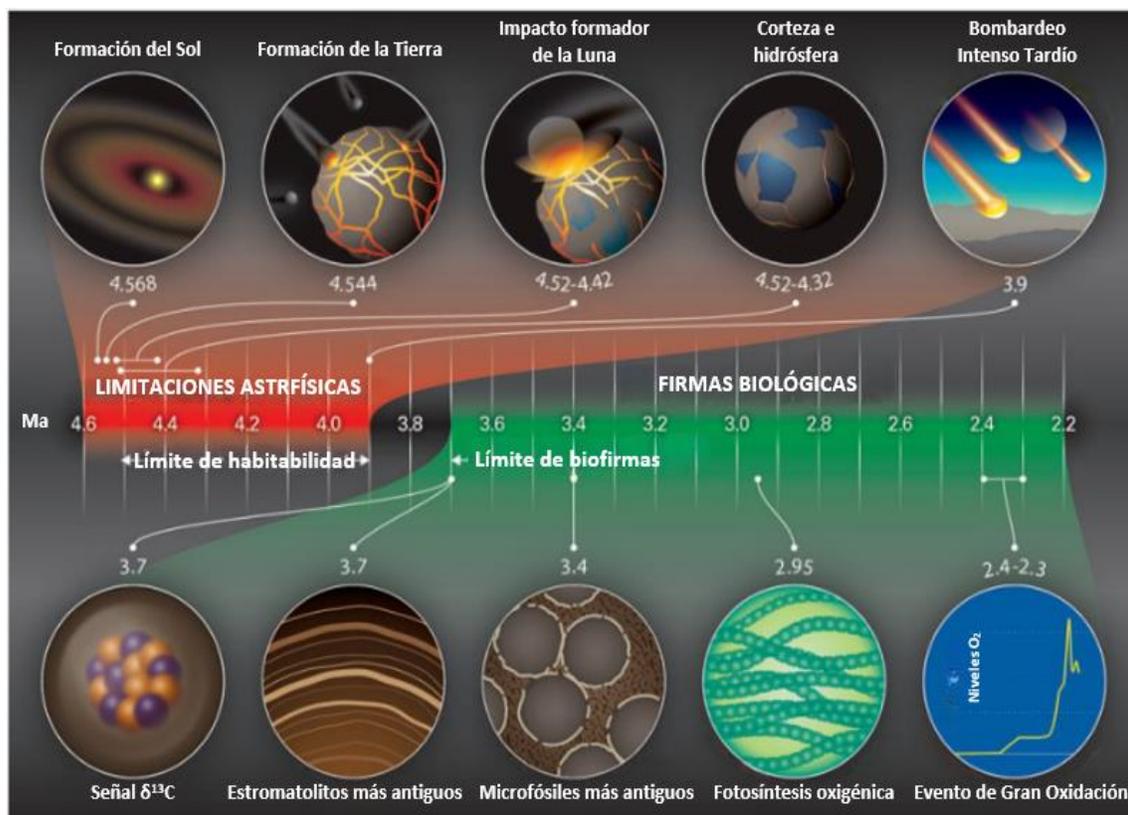


Figura 1. 31. Línea de tiempo en la que se muestran las limitaciones astrofísicas que restringen el tiempo del límite de habitabilidad y las firmas biológicas que restringen el tiempo del límite de biofirmas. El límite de habitabilidad aún está un poco restringido por la incertidumbre sobre si existió el Bombardeo Intenso Tardío. Modificado de: (Pearce *et al.*, 2018).

1. 3. 2. Condiciones de la Tierra primigenia

El medio físico de la Tierra se divide tradicionalmente en tres esferas principales: la porción de agua de nuestro planeta, la hidrósfera; el envoltorio gaseoso de la Tierra, la atmósfera; y la parte sólida de la Tierra, la geósfera. Los cuales interactúan entre sí, de forma que la materia se recicla una y otra vez (**Figura 1. 32**) (Tarbuck & Lutgens, 2013). Es por ello, que comprender cómo se llevan a cabo estas interacciones y cómo han evolucionado a lo largo del tiempo es de gran importancia para comprender cómo se originó la vida, y con ello la aparición de la cuarta esfera de la Tierra, la biósfera.

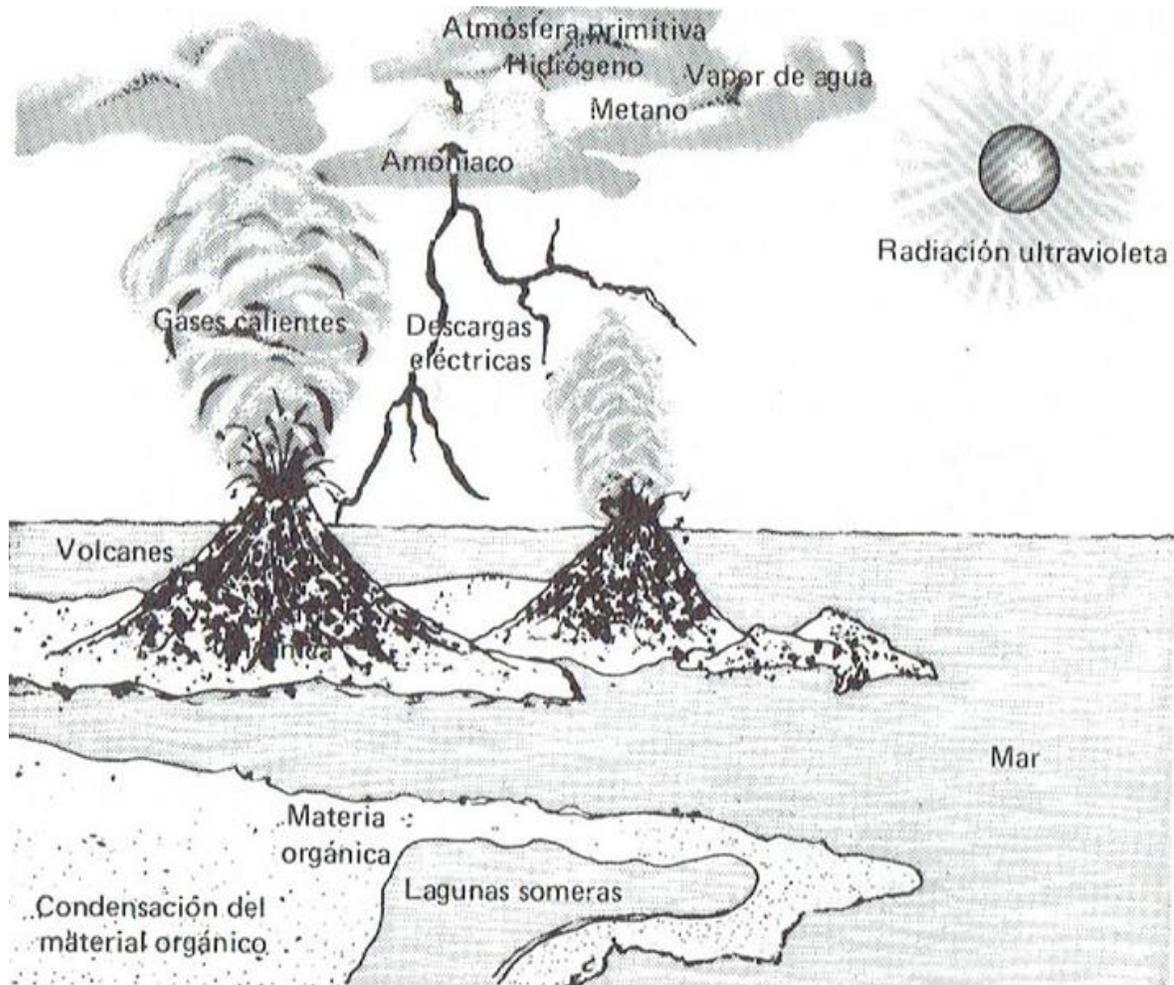


Figura 1. 32. Posible escenario de la Tierra primigenia. Tomado de: (Lazcano-Araujo, 1994).

A pesar de que no se tiene evidencia geológica suficiente para saber con certeza qué condiciones predominaban durante la Tierra primigenia, restringir la química del clima y los océanos durante esta etapa de la Tierra es crucial para comprender el surgimiento de la vida, la consiguiente coevolución de la vida con el medio ambiente y como punto de referencia para evaluar la habitabilidad de los exoplanetas terrestres (Krissansen-Totton *et al.*, 2018). Es por ello, que a continuación se presentan las condiciones que se cree que tuvieron las tres esferas terrestres durante este periodo y que permitieron el surgimiento de la vida.

1. 3. 2. 1. Atmósfera

Comprender los orígenes y cambios de la atmósfera de la Tierra es muy importante debido a que su composición y variaciones están directamente relacionadas con los cambios en la química de los océanos y evolución de la vida en la Tierra (Large, 2021). Es así, como se pueden diferenciar tres etapas bien diferenciadas en la historia de la atmósfera de la Tierra: i) atmósfera primigenia (reductora); ii) atmósfera secundaria y iii) atmósfera biótica (oxidante), las cuales se explican a continuación.

- i) **Atmósfera primigenia (~4,500 – 4,400 Ma):** La existencia de un campo magnético en la Tierra primigenia es apoyada por la evidencia de isótopos de nitrógeno en el suelo, lo cual es de gran importancia debido a que este campo serviría como escudo protector de la atmósfera ante agentes como la erosión por parte del intenso viento solar primitivo, la radiación solar y UV, e impactos de planetesimales, como el que pudo dar origen a la formación de la Luna hace (4,518 ± 10 Ma). Por tanto, de haber existido la atmósfera primigenia, habría tardado en constituirse alrededor de 50 Ma desde la formación de la proto-Tierra, tiempo necesario para la desgasificación de los gases enterrados en el proceso de

formación del núcleo terrestre, estando dominada de gases reductores procedentes de la nebulosa solar conocidos como gases cósmicos y los emitidos por actividad volcánica: H₂, He, NH₃, CH₄, CO₂ y agua (Pla-García & Salvan, 2017). Sin embargo, estos gases fueron eliminados debido a la alta temperatura de la Tierra o barridos por el viento solar.

- ii) **Atmósfera secundaria (~4,400 – 3,400 Ma);** su composición es una de las más controvertidas, ya que se desconoce si era reductora u oxidante, pero es una de las más importantes ya que fue en la cual se originó la vida.

Generalmente se cree que una vez que la Tierra se había condensado, su superficie se encontraba expuesta a un intenso viento solar, choque de asteroides (Bombardeo Temprano ~4,400 - 3,800 Ma y Bombardeo Tardío ~4,100 – 3,900 Ma), trozos de material que se seguían condensando y al decaimiento radiactivo de ciertos elementos como el uranio (U), lo que favoreció el vulcanismo y formación de fisuras en la superficie, generándose la emisión asociada de gases con una composición similar a los actuales: 70% de vapor de agua, 15% CO₂, 5% N₂ y 5% de H₂S, además de CO, CH₄, NH₃, H₂ y otros gases como el HCN (importante para la formación de compuestos orgánicos tales como los aminoácidos), conformándose así esta atmósfera secundaria (**Figura 1. 33**), con la ausencia de O₂, lo que le daría un carácter reductor a esta atmósfera (Holland, 1984; Lazcano-Araujo, 1994; Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003; Pla-García & Salvan, 2017; Large, 2021).

- iii) **Atmósfera biótica (~3,300 Ma – actualidad):** Unos 500-600 Ma después de la aparición de la vida y el posterior desarrollo de la fotosíntesis en las aguas superficiales, se produjo O₂, convirtiéndose en un competente significativo de la

atmósfera desde hace aproximadamente 2,000 Ma (**Figura 1. 33**) (Nunn, 1998), incrementando su cantidad desde un 1% hasta el 21% de la actualidad, lo que a su vez implicó un incremento de ozono (O_3) debido a la fotodisociación³⁰ de la molécula de O_2 por efecto de la luz (Pla-García & Salvan, 2017).

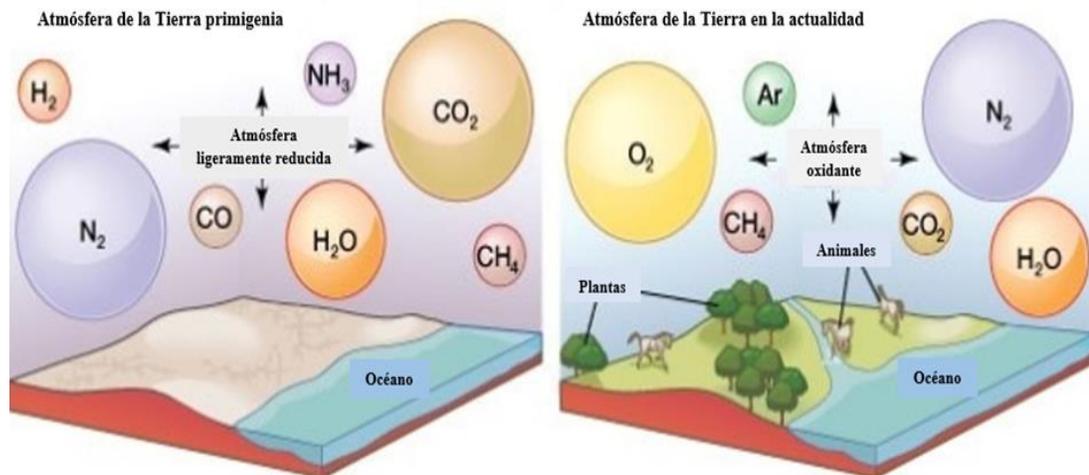


Figura 1. 33. Evolución de la composición química de la atmósfera terrestre. Modificado de: (Evolution of the Atmosphere | History, Composition, Changes, & Facts | Britannica, 2008).

1. 3. 2. 2. Océanos

Los océanos tuvieron un papel importante en la evolución de la vida, ya que las primeras moléculas orgánicas en la Tierra probablemente se sintetizaron en disoluciones acuosas y la biota primitiva posiblemente sobrevivió cerca de los manantiales hidrotermales (Pinti, 2005). Además, la luz UV, cuyo flujo era mayor durante las primeras etapas del Sol causaría la destrucción masiva de compuestos orgánicos prebióticos debido a la ausencia de una capa de O_3 , por lo que los océanos servirían como protección de las moléculas orgánicas que se estuvieran generando, aumentando el tamaño de las zonas habitables planetarias y, por lo tanto, aumentan el número de planetas en los que se puede originar la vida (Cleaves & Miller,

³⁰ Se refiere a la división de una molécula por parte de fotones, eliminando uno o más electrones.

1998). Es por este motivo, que conocer cuándo estuvo presente el agua líquida sobre la Tierra primigenia es de gran importancia para el origen de la vida. Así, la presencia de altas concentraciones del $\delta^{18}\text{O}$ en zircones (ZrSiO_4) y sedimentos depositados en el agua, indica que había agua líquida presente, y probablemente océanos globales cuando el Hadeano hizo la transición al Arcaico hace aproximadamente 3,800 Ma (Trainer, 2013).

Es por ello, que existe un consenso general de que el inventario de agua terrestre estuvo disponible poco después del fin de la acreción de la Tierra, pero aún existe controversia sobre cuál fue el origen del agua, la primer hipótesis sugiere que esta y otros volátiles se desgasificaron del interior de la Tierra, en el momento de su formación, y la segunda hipótesis plantea que planetesimales acumulados por la Tierra en la etapa final de su formación transportaban la mayor parte del agua actualmente en la Tierra, además de micrometeoritos condriticos o cometas (Pinti, 2005; Stanley & Luczaj, 2015).

Asimismo, a pesar de que el volumen de los océanos probablemente no ha cambiado en los últimos 4,000 Ma, su química si lo ha hecho (Pinti, 2005), por lo que a continuación se presenta una descripción de la evolución de las condiciones físicas y químicas que estaban presentes en los océanos primitivos donde se desarrollaron los primeros organismos vivos:

- **Temperatura:** En los últimos 4,000 Ma, la temperatura de los océanos disminuyó de un valor inicial de 230°C (calculado en equilibrio con una atmósfera masiva de CO_2) al promedio actual de 20°C en la superficie. La disminución de la temperatura está relacionada con la disminución progresiva con la cantidad de CO_2 en la atmósfera y el debilitamiento del efecto invernadero relacionado (Pinti, 2005).

Una medida de las temperaturas oceánicas pasadas podría ser la registrada por la relación isotópica del oxígeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ expresado como $\delta^{18}\text{O}$) medido en pedernal,

roca compuesta de sílice (SiO_2) de grano muy fino (Knauth, 1994), ya que el valor de $\delta^{18}\text{O}$ agua-roca en SiO_2 disminuye a medida que aumenta la temperatura del océano debido al fraccionamiento isotópico durante la precipitación de SiO_2 en el océano (Knauth & Lowe, 1978).

De esta manera, la variación del $\delta^{18}\text{O}$ en SiO_2 de la era Arcaica sugiere que estas rocas precipitaron en un océano que era 50°C más cálido que el actual (Pinti, 2005), ya que isótopos de oxígeno en pedernal presentan valores bajos de $\delta^{18}\text{O}$ durante el Arcaico, lo que implicaría temperaturas superficiales medias de alrededor de $70\pm 15^\circ\text{C}$ entre 3,500 - 3,200 Ma (Knauth & Lowe, 1978), lo cual también está apoyado por una posible evidencia de un océano arcaico de baja viscosidad y la termoestabilidad de las proteínas primitivas (Gaucher *et al.*, 2008); aunque por otro lado, se ha interpretado que los isótopos de Si en los pedernales sugieren temperaturas de 60 a 80°C en el Arcaico (Robert & Chaussidon, 2006; Krissansen-Totton *et al.*, 2018). Sin embargo, utilizar el método de medir los valores de $\delta^{18}\text{O}$ para inferir la temperatura oceánica presenta el problema de que el origen del pedernal arcaico es dudoso, ya que la mayoría de ellos parece ser gel de SiO_2 precipitado de flujos hidrotermales, por lo que el resultado puede reflejar la temperatura de la precipitación de SiO_2 de los fluidos hidrotermales calientes, en lugar del agua del océano (Pinti, 2005).

Por ello, un método alternativo para medir las temperaturas oceánicas pasadas es a partir de la temperatura de homogeneización de inclusiones de agua de mar conservadas en rocas antiguas como los óxidos de hierro encontrados en Sudáfrica con edades de entre 3,500 - 3,200 Ma (De Ronde *et al.*, 1997), lo cual se debe a que en el caso del agua de mar, el cambio de temperatura y presión puede producir la

separación de una fase salina del líquido, por lo que al calentar o enfriar las muestras se homogeneiza las fases contenidas en las inclusiones, pudiendo conocer la temperatura de formación (Roedder, 1984), calculándose una temperatura superficial oceánica de 39°C (De Ronde *et al.*, 1997), que es menor a los 70°C basándose en el $\delta^{18}\text{O}$ del pedernal (Knauth & Lowe, 1978).

- **pH:** El océano arcaico probablemente era ácido con valores que oscilan entre 4.8 y 6.5, hipótesis que se basa en el hecho de que el océano primitivo estaba en equilibrio con una atmósfera compuesta principalmente de CO_2 (Sleep & Zahnle, 2001), hasta volverse básico con su valor actual de 8.2 (Negrón-Mendoza *et al.*, 2018).

Por otro lado, también se propuso un modelo alternativo para el océano del Hadeano basado en las observaciones de los lagos del rift³¹ de África oriental, en donde el océano temprano estaría saturado en carbonato de sodio en forma de termonatrolita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), resultando un océano alcalino, con un pH de entre 9 y 10.5 (Kempe & Degens, 1985), pero este modelo se ha rechazado, ya que no había suficiente sodio para saturar el océano en $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sleep & Zahnle, 2001), mientras que la hipótesis de un océano ácido Arcaico está respaldada por la gran sedimentación, al comienzo de la era Proterozoica (~2,700-2,400 Ma) de formaciones de hierro bandeado (BIF's), rocas compuestas por una alternación en la sedimentación de pedernal y hierro, el cual suele aparecer en forma de óxido, principalmente magnetita y hematita, así como siderita (Isley, 1995; Mloszewska *et al.*, 2015; Song *et al.*, 2017).

³¹ Región en la corteza terrestre que se está separando, formando fallas y fisuras.

- **Salinidad:** La salinidad de los océanos se deriva de dos fuentes distintas, la meteorización³² de la corteza continental y al hidrotermalismo oceánico, pero durante el periodo del Hadeano y el Arqueano, el hidrotermalismo era probablemente la fuente dominante de salinidad (Derry & Jacobsen, 1988), ya que el volumen de continentes era menor (10-15% de el volumen actual), mientras que los modelos sugieren que la extensión de las dorsales oceánicas durante el Arqueano era 10 veces mayor (Bickle, 1986), y la química de este océano estuvo dominado por halita. También, se pueden identificar dos proposiciones en la salinidad del océano primitivo: que era más alta que la actual (De Ronde & Ebbesen, 1996), o con una salinidad parecida a la actual (35 ppt) (Touret, 2003), pero poco se puede decir de los océanos primitivos (Gómez-Espinosa *et al.*, 2015).

De esta forma, las condiciones de la Tierra primigenia se podrían resumir de la siguiente forma: 1) Una atmósfera neutra formada por CO₂, N₂ y vapor de agua; 2) temperatura alrededor de los 27°C, 3) un pH ácido (4.8-6.5) que se fue volviendo básico con hasta llegar a un promedio en los océanos de 8; 4) presencia de diversas fuentes de energía libre que pudieron contribuir a la síntesis de compuestos orgánicos, entre las que se encuentran, descargas eléctricas de relámpagos (Miller, 1953), ondas de choque por impacto de asteroides y meteoroides (Osinski *et al.*, 2020a), energía térmica y eléctrica proveniente del vulcanismo (Bada & Korenaga, 2018b) y manantiales hidrotermales (Martin *et al.*, 2008), rayos UV provenientes del Sol, radiación cósmica (Miller & Urey, 1959) y radiación ionizante, procedente de sustancias radiactivas (Negrón Mendoza *et al.*, 2018).

³² Proceso que se genera cuando los minerales y las rocas, al entrar en contacto con la atmósfera, hidrósfera y biósfera se descomponen.

1. 3. 2. 3. Litósfera

Los sistemas terrestres modernos son el producto de 4,600 Ma de interacción y coevolución, proporcionando un planeta que permitió el surgimiento y desarrollo de la vida.

La litósfera de la Tierra está dividida en placas que flotan sobre una capa débil del manto (astenosfera). A medida que estas placas se mueven entre sí (debido a la convección del manto), lo cual se conoce como tectónica de placas provocan terremotos, volcanes (**Figura 1. 34**) y junto a la fusión de plumas del manto³³ generaron el enfriamiento de la Tierra (Murphy *et al.*, 2009).

La formación y evolución de la litósfera son impulsadas por la energía térmica del interior del planeta y modulada por la radiación solar, que regula la temperatura en la superficie de la litósfera, así como presentar interacciones con la hidrósfera y la atmósfera. De esta manera, la litósfera es el archivo a largo plazo de la historia de la Tierra. Sin embargo, nuestro conocimiento de esta historia está limitado por una preservación variable e incompleto, además de las dificultades de acceder a componentes profundos de la corteza y el manto (Hawkesworth *et al.*, 2017). El registro de rocas está incompleto y la litósfera que se conserva puede no ser representativa de los procesos que la formaron (Hawkesworth *et al.*, 2016).

Es por ello, que nuestra comprensión sobre cómo ha evolucionado la litósfera a través del tiempo proviene de la capacidad de asignar una edad a los materiales de la Tierra (sus minerales y rocas), utilizando dos enfoques complementarios para ello: a) datación por edad

³³ Las plumas del manto son grandes columnas de material sólido, caliente y de menor densidad que asciende a través del manto hasta la litósfera.

relativa, que coloca los eventos geológicos en el orden en que ocurren; y b) datación por edad absoluta, en la que la edad de una roca o mineral se determina midiendo la cantidad de desintegración radiactiva. Así, el análisis de evidencia paleomagnética, geoquímica, tectonoestratigráfica, isotópica y sismológica indica que la tectónica de placas ha operado desde hace al menos 3,200 Ma, o posiblemente desde el Hadeano (Murphy *et al.*, 2009; Begg *et al.*, 2010).

En la actualidad, existen dos tipos de litósfera, la oceánica y continental (**Figura 1. 34**). La litósfera oceánica es más densa, tiene un espesor de 65 km, su componente de la corteza es máfica y tiene menos años de edad (200 Ma) (Cloos, 1993), mientras que la litósfera continental tiene un espesor de 120 km, está más diferenciada, tiene una composición granítica y conserva rocas de hasta 4,000 Ma y zircones de hasta 4,400 Ma de edad, pero la mitad de las rocas expuestas tienen edades menores a 600 Ma y sólo el 5% tienen edades geológicas mayores de 3,000 Ma. Sin embargo, antes de 3,000 Ma, una mayor parte de la corteza terrestre parece haber sido máfica, y la distinción entre la corteza continental y la oceánica era menos clara (Hawkesworth *et al.*, 2016, 2017).

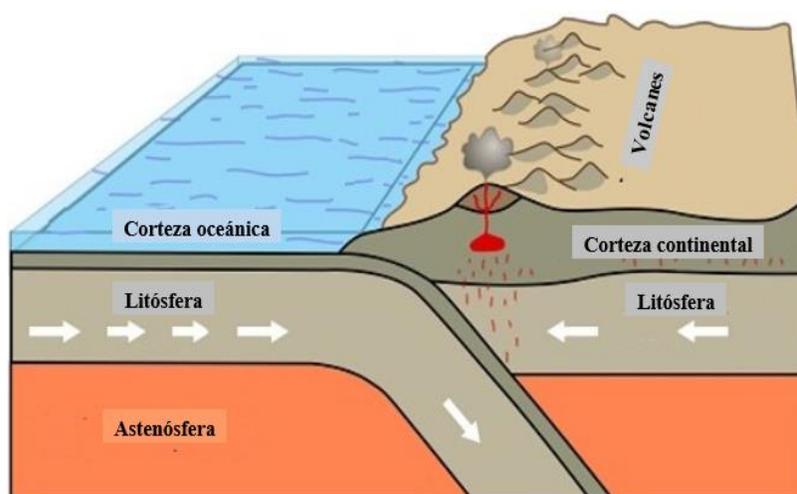


Figura 1. 34. Litósfera conformada por la corteza oceánica y corteza continental que se mueven sobre la astenósfera, originando la tectónica de placas y volcanes. Modificado de: <https://www.kids-fun-science.com/asthenosphere.html>.

Es así, como se reconocen cinco etapas de la evolución de la Tierra: (1) acreción y diferenciación inicial del sistema del núcleo/manto dentro de las primeras decenas de millones de años; (2) generación de corteza en un régimen tectónico pre-placas en el período anterior a 3,000 Ma; (3) tectónica de placas temprana durante el período de 3,000 - 1,700 Ma; (4) la edad media de la Tierra de 1,700 a 750 Ma, se caracteriza por la estabilidad ambiental, evolutiva y litosférica; y (5) subducción moderna, que ha existido durante los últimos 750 Ma (Hawkesworth *et al.*, 2016).

1. 4. Importancia de las superficies minerales para el origen de la vida

Los minerales son los componentes básicos de la litósfera; estos son sólidos cristalinos inorgánicos de origen natural con composiciones y fórmulas químicas específicas (Murphy *et al.*, 2009). En la Tierra y otros planetas rocosos, los minerales primarios se forman a partir del enfriamiento y cristalización del magma (una mezcla de rocas fundidas o semifundidas, volátiles y sólidos), mientras que la transformación de minerales primarios por meteorización y alteración en las superficies planetarias produce minerales secundarios (Hazen *et al.*, 2008).

Además, cuatro factores contribuyen en la determinación de la distribución y diversidad de los minerales en o cerca de superficie de los planetas terrestres: 1) características químicas cristalinas; 2) rangos de estabilidad mineral; 3) la probabilidad de ocurrencia de minerales raros; y 4) estequiometrias estelares y planetarias en sistemas extrasolares. Así, por ejemplo, mientras que en la Luna, los procesos de formación de minerales están limitados por la actividad ígnea, los impactos de asteroides y el viento solar; en otros planetas también

intervienen procesos físicos, químicos y en el caso de la Tierra procesos biológicos más variados, lo que incrementa su diversidad mineral (Hazen *et al.*, 2015).

De esta manera, al momento de realizar este trabajo, la Asociación Internacional de Mineralogía (IMA por sus siglas en inglés), reconoce 5,809 especies minerales válidas; sin embargo, cada año se descubren nuevos minerales, aumentando esta cifra constantemente.

A pesar de esta gran diversidad de minerales, cualquier relación entre éstos y el origen de la vida debe considerar qué especies minerales estaban disponibles en la Tierra durante el Hadeano (4,500-4,000 Ma), ya que la diversidad y distribución de los minerales sobre la superficie terrestre ha cambiado a lo largo del tiempo geológico (Hazen *et al.*, 2008), además, aproximadamente dos tercios de las especies minerales conocidas son producto de la intemperie resultado de una atmósfera oxidada biológicamente y, por lo tanto, son la consecuencia indirecta de la vida (Hazen & Sverjensky, 2010).

Una propiedad clave de la vida, y una consideración importante para los modelos del origen de la vida, es la quiralidad. Las superficies cristalinas quirales, las cuales se definen como cualquier disposición terminal de átomos que no se puede superponer a su reflejo en un espejo, proporcionan entornos efectivos para la discriminación de moléculas derecha e izquierda, siendo posible que estas superficies fueran relevantes para el origen de la homoquiralidad bioquímica (Hazen & Sverjensky, 2010).

Muchas de las macromoléculas esenciales para la vida, incluyendo las proteínas, los carbohidratos y los ácidos ribonucleicos, se forman a partir de unidades monoméricas solubles en agua: aminoácidos, azúcares y nucleótidos respectivamente. En algunas condiciones, estos polímeros tienden a descomponerse en lugar de formarse en un medio

acuoso, pero las superficies minerales proporcionan un medio para concentrar y ensamblar estos bionómeros (Hazen & Sverjensky, 2010).

Se ha observado que las vías prebióticas pudieron haberse originado en la superficie de minerales antiguos (Fontecilla-Camps, 2019). John Bernal y Moritz Goldschmidt, propusieron independientemente que los minerales arcillosos tuvieron un papel importante en el origen de la vida (Ferris, 2005), ya que, según ellos, las arcillas pudieron concentrar aminoácidos (Bernal, 1949; Goldschmidt, 1952), lo cual, fue necesario para inducir su polimerización a péptidos, ya que son buenos adsorbentes (de Castro Silva *et al.*, 2020).

Ahora, a las arcillas ya se les ha dado otros papeles importantes para el origen de la vida como lo son: (1) concentrar las moléculas orgánicas presentes en un océano diluido por adsorción en depósitos de arcilla; (2) catalizar la polimerización del compuesto orgánico adsorbido; (3) proteger estas moléculas orgánicas de la destrucción por la luz UV e (4) inducir la quiralidad en moléculas, creando un entorno seguro para las reacciones prebióticas (Negrón-Mendoza & Ramos-Bernal, 2006; Yang *et al.*, 2013). Además, se debe agregar que los minerales de arcillas están ampliamente distribuidos, han prevalecido a lo largo de los eventos geológicos y biológicos en la Tierra y tienen afinidad por las moléculas orgánicas (de Castro Silva *et al.*, 2020).

Debido a esto, el estudio de los mecanismos de unión de los componentes básicos de la vida en las superficies minerales, incluyendo la comprensión de su estabilidad y la reactividad de estos complejos (molécula-mineral) bajo condiciones prebióticas plausibles, proporcionarían información clave para identificar los fenómenos fisicoquímicos que llevaron a la aparición de la vida en la Tierra o posiblemente en otros planetas (Fornaro, Steele, *et al.*, 2018).

Es por ello por lo que, en los últimos años, diversos minerales han ido adquiriendo relevancia por su posible papel en la química prebiótica como los sulfuros metálicos, carbonatos y óxidos metálicos entre los que se incluyen los óxidos de hierro, de los cuales se hablará a continuación.

1. 4. 1. Importancia del hierro para el origen de la vida

El hierro (Fe) es un metal de transición con propiedades fotoprotectoras de radiación UV, encontrándose que la cantidad de Fe^{3+} está relacionada con la capacidad de los minerales para dar protección contra este tipo de radiación, además, el Fe^{2+} promueve reacciones por catálisis, degradando moléculas orgánicas, aunque este adsorbe menos radiación UV respecto al Fe^{3+} entre 200 a 400 nm, por lo que el efecto protector del hierro es menos efectivo para el Fe^{2+} (dos Santos *et al.*, 2016).

Igualmente, se ha propuesto que durante los primeros 1,500 Ma de vida en la Tierra, el ARN estaba presente en condiciones anóxicas y con abundante Fe^{2+} , por lo que se cree que este pudo ser un cofactor del ARN y que gradualmente se reemplazó por Mg^{2+} (esencial para el plegamiento y la catálisis del ARN) durante un periodo conocido como la gran oxidación debido a la fotosíntesis. De esta forma, estudios demuestran que al reemplazar el Mg^{2+} por Fe^{2+} , la capacidad catalítica del ARN aumenta (Hsiao *et al.*, 2013).

Del mismo modo, estudios que han tratado de determinar cuáles pudieron ser las primeras formas de respiración microbiana en la Tierra, han encontrado evidencia geoquímica donde se indica que el Fe^{3+} pudo haber sido el aceptor externo de electrones en el metabolismo de las primeras formas de vida, por lo que la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} podría haber sido importante en la Tierra primigenia (Vargas *et al.*, 1998).

Asimismo, la importancia biológica del hierro se basa en que es necesaria para una buena oxigenación de los tejidos, el metabolismo de gran parte de las células, forma parte de diversas proteínas como la hemoglobina y la mioglobina, se requiere para elaborar hormonas y tejidos conectivos y una pequeña parte (0.2-3%) del Fe hierro celular constituye el hierro reactivo metabólica y catalíticamente de la célula (Petrat *et al.*, 2003).

1. 4. 2. Óxidos de Hierro

Los óxidos de hierro son un grupo de minerales compuestos de Fe junto con O y/o OH. El óxido de hierro es una estructura octaédrica en la cual seis átomos de oxígeno y/o grupos oxhidrilos se arreglan en paquetes hexagonales o cúbicos, con pequeños espacios entre ellos (**Figura 1. 35**). Estos espacios son sitios para iones de Fe^{3+} , los cuales pueden ser sustituidos por otras especies iónicas trivalentes. Por ello, la unidad estructural básica de los óxidos de hierro es el octaedro $Fe(O,OH)_6$ (Acevedo-Sandoval *et al.*, 2004; Curo & Rojas, 2017).

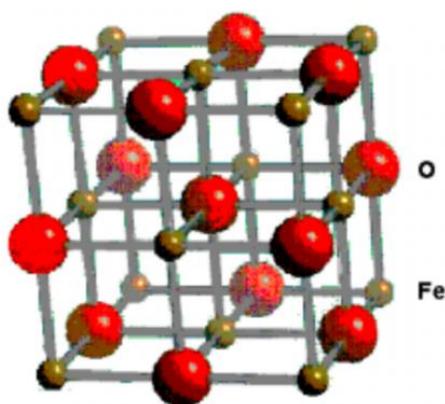


Figura 1. 35. Estructura del óxido de hierro (Fe^{2+}). Tomado de: (Acevedo-Sandoval *et al.*, 2004).

Estos minerales son constituyentes importantes de la corteza terrestre, estando presentes en suelos, rocas, ríos, lagos, océanos, aire, recubriendo arcillas minerales o asociados a materia orgánica y en los organismos; además de encontrarse en otros planetas como Marte.

En total, se conocen 17 óxidos de hierro, los cuales difieren entre sí por su composición, valencia del hierro y en su estructura cristalina (Arias, 2012; Haleemat *et al.*, 2013).

De esta forma, los óxidos de hierro se presentan como óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos; con o sin agua de hidratación y en estado ferroso Fe^{2+} o férrico Fe^{3+} ; con propiedades físicas variadas; como aislantes, semiconductores y conductores y distintas propiedades magnéticas (antiferromagnéticas, paramagnéticas o ferromagnéticas). Todo esto se debe a las diferentes formas de cristalización (Ayora, 2013).

Los óxidos de hierro más importantes son: FeO (wustita), $\lambda\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghematita), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) y Fe_3O_4 (magnetita). De estos óxidos de hierro, la wustita y la maghematita son termodinámicamente menos favorables, mientras que la hematita es la más oxidada (Arora *et al.*, 2007).

Debido a que los óxidos de hierro no se encuentran unidos química o estructuralmente a los silicatos, se presentan como óxidos libres. Asimismo, los óxidos de hierro presentes en el suelo o infiltrados en agregados de arcillas, alteran la carga eléctrica, modifican las propiedades de superficie y el hierro tiene un papel importante en la agregación de partículas (Acevedo-Sandoval *et al.*, 2004).

Tanto los óxidos como los hidróxidos de óxidos de Fe^{3+} tienen una carga superficial variable que depende principalmente de su densidad de protones o grupos hidroxilo en su superficie (Shanker *et al.*, 2011). El proceso mediante el cual se establece una carga positiva o negativa en la interfase del óxido se considera como una adsorción de iones H^+ e OH^- , o como una separación de sitios superficiales como se observa en la (Figura 1. 36), donde además se puede apreciar que cuando el número de sitios de superficie negativa es igual al

número de sitios de superficie positiva, se obtiene una carga total de cero en el óxido de hierro (Herbillon, 1988).

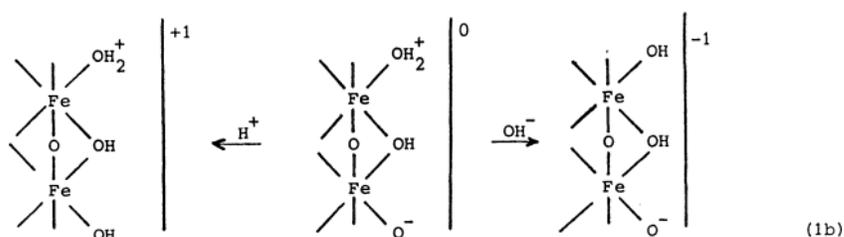
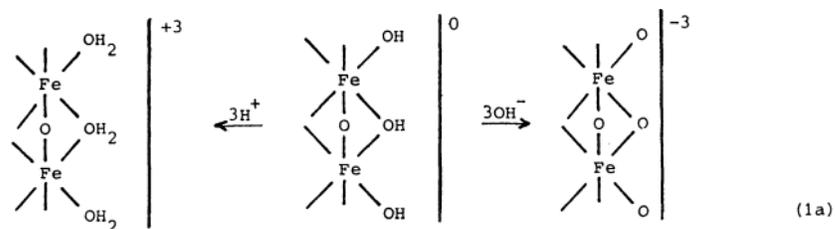


Figura 1. 36. Representación de la obtención de una carga cero total en la interfaz del óxido de hierro cuando el número de sitios superficiales negativos es igual al número de sitios de superficie positivos. (1a) con carga +3 y -3; (1b) con carga +1 y -1. Tomado de: (Herbillon, 1988).

Como se puede ver en la (**Figura 1. 36**), primero se hidrata la superficie del óxido de hierro y luego los grupos hidroxilo de la superficie se disocian o aceptan protones. Cuando las especies de la izquierda predominan sobre las especies de la derecha, entonces la superficie de la hematita está cargada positivamente y viceversa, aunque se debe considerar que, a cualquier pH, siempre existe la posibilidad de que se produzcan simultáneamente sitios positivos negativos y neutros (Herbillon, 1988).

Los óxidos de hierro son anfóteros³⁴ respecto a la reacción con los iones H^+ y OH^- . A valores de pH ácidos los protones son retenidos por la superficie de los grupos funcionales

³⁴ Sustancia que puede reaccionar como un ácido o una base.

Fe-OH, lo cual incrementa la carga positiva, mientras que, a pH alcalinos, el ion H puede ser liberado y crear una carga negativa sobre la superficie del sólido (**Figura 1. 37**) (Ayora, 2013).

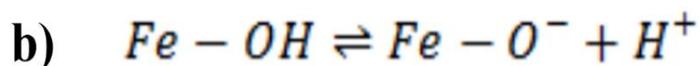
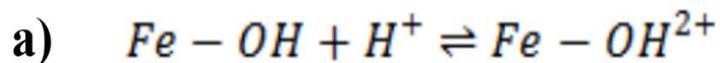


Figura 1. 37. a) Reacción donde hay un incremento de la carga positiva en el sólido bajo pH ácido; y b) Reacción con incremento de carga negativo en condiciones de pH alcalino. Tomado de: (Ayora, 2013).

El pH en el cuál transporta igual cantidad de cargas positivas y negativas se conoce como punto de carga cero (pzc), siendo esta una de las características fundamentales que controlan la reactividad química y la dinámica en las interfases acuosos/sólidos (Shrimali *et al.*, 2016). Además, el pzc es una propiedad importante de los adsorbentes debido a que, en función del pH, este puede adsorber especies catiónicas o aniónicas. Es por ello que el pzc es una propiedad importante de los óxidos de hierro, ya que en superficies con estos óxidos, el pH puede influir en la adsorción de cationes o aniones (Ayora, 2013).

Los óxidos/oxihidróxidos de Fe pudieron ser abundantes en los océanos ligeramente ácidos y ricos en hierro en la Tierra primigenia, chimeneas y montículos de ventilación hidrotermales alcalinos, que se han propuesto como posible entorno para la aparición de metabolismo debido a su pH (los manantiales alcalinos producidos por la serpentización³⁵ en la Tierra primigenia podrían generar gradientes de pH de ~5.5-6.5 en el océano a ~9-11 para los fluidos alcalinos hidrotermales, y temperaturas que van de los 70-90°C); además de

³⁵ Proceso que afecta a rocas básicas y ultrabásicas en donde minerales ferromagnesianos como el olivino se transforman en otro mineral llamado serpentina.

que son minerales reactivos capaces de impulsar reacciones redox y concentrar reacciones de fósforo, metales traza, moléculas orgánicas y aniones (Barge *et al.*, 2019).

También, diversos estudios han podido demostrar la importancia de los óxidos de hierro y los hidróxidos de óxidos de hierro como catalizadores prebióticos en la evolución química y el origen de la vida, siendo posible que hayan desempeñado un papel importante en la síntesis de moléculas pequeñas como las nucleobases, y su condensación en moléculas más grandes que, con el tiempo, fueron responsables del surgimiento de la vida en la Tierra (Shanker, Bhushan, Bhattacharjee, & Kamaluddin, 2011).

1. 4. 3. Formación del Fe^{3+} en la Tierra primigenia y cuerpos extraterrestres

Una cosa que se debe tomar en cuenta es que los océanos de la Tierra primigenia eran anóxicos y se cree que la atmósfera estuvo libre de O_2 hasta hace ~2,000 Ma (Cairns-Smith, 1978); por ello, el hierro disuelto en estos océanos era el Fe^{2+} (Barge *et al.*, 2019). Considerando esto, se debe explicar la presencia de óxidos de hierro Fe^{3+} como la hematita en estas primeras etapas de la Tierra primigenia en estructuras como las BIF's, con una edad de 3,800 Ma debido a la ausencia de O_2 y bacterias fotosintéticas capaces de oxidar el hierro; así como también la existencia de Fe^{3+} en otros planetas como Marte.

La primera solución a este problema y la más reconocida sería considerar una atmósfera neutra durante el Precámbrico ($\text{N}_2 + \text{CO}_2$) o ligeramente reducida (con un poco de H_2). Alta energía de radiación UV del Sol (desde ~200 nm) llegaría al océano que contiene Fe^{2+} y otros iones inorgánicos simples. Varios de estos iones absorberían en el intervalo de 200-300 nm, generándose numerosas especies excitadas de vida corta en los primeros centímetros superiores del agua, muchas de estas son altamente oxidantes o reductores; sirviendo así

como agentes oxidantes, particularmente radicales que pueden convertir Fe^{2+} a Fe^{3+} (Cairns-Smith, 1978).

De esta forma, el Fe^{2+} en disoluciones acuosas sería oxidado por luz UV (254 nm) a través del proceso de fotooxidación en condiciones acuosas y bastantes ácidas ($\text{pH} < 3.5$), dando lugar a Fe^{3+} e H_2 (**Figura 1. 38 - 1a**), lo que evita la interferencia por hidrólisis y precipitación (**Figura 1. 38 - 1b,c**) (Braterman *et al.*, 1984; Song *et al.*, 2017).

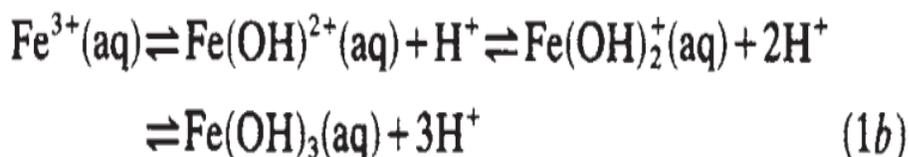
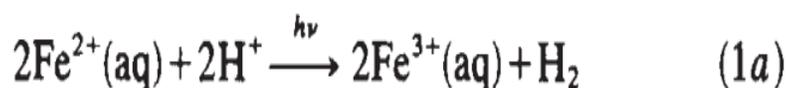


Figura 1. 38. Fotooxidación por luz del Fe^{2+} para generar Fe^{3+} en agua a $\text{pH} < 3.5$ (1a), el posterior proceso de hidrólisis Fe^{3+} (1b) y su precipitación (1c). Tomado de: (Braterman *et al.*, 1984).

Sin embargo, también se ha visto que la fotooxidación de Fe^{2+} en condiciones casi neutras ($\text{pH} 4.8 - 6.1$), este proceso igualmente es posible, donde además, la presencia de $\text{Fe}(\text{OH})^+$ se vuelve más importante, así como que la irradiación de Fe^{2+} en soluciones a $\text{pH} > 6.5$, la producción de Fe^{3+} aumenta considerablemente, por lo que, con base en esto, se sugiere que la luz solar habría sido un agente precipitante de Fe^{3+} y el hierro encontrado en los BIF's (Braterman *et al.*, 1983).

De igual manera, el Fe^{3+} probablemente precipitó de una disolución de Fe^{2+} en condiciones de pH ligeramente más alcalinas ($6.7 < \text{pH} < 8$) en forma de FeOOH insoluble,

el cual se habría formado por la fotooxidación en el UV cercano del ion Fe^{2+} hidratado (Olson & Pierson, 1986) como se observa en la (**Figura 1. 39**):

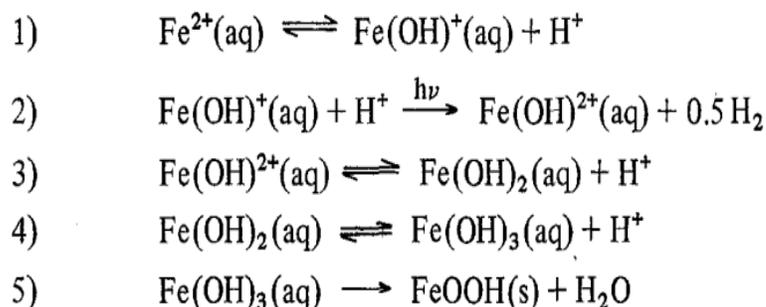


Figura 1. 39. Fotooxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} a valores de pH ($6.7 < \text{pH} < 8$). Tomado de: (Olson & Pierson, 1986).

Algo importante a considerar es que este mismo proceso también se podría llevar a cabo en otros planetas como Marte, sin embargo, en este caso, la presencia de agentes oxidantes en la superficie marciana (iones de perclorato (Cl_4^-) en sales, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en la atmósfera y arcillas, especies oxidantes reactivas y óxidos metálicos que componen los minerales superficiales) es de gran importancia (Lasne *et al.*, 2016).

Por ello, el conocimiento del estado oxidativo permitirá determinar la estabilidad de los compuestos orgánicos en una escala de tiempo geológico, en donde la mezcla de hierro, H_2O_2 y agua puede resultar en un alto potencial de oxidación generando especies reactivas como iones superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) y radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) a través de un ciclo catalítico llamado reacción Haber-Weiss, la cual es una vía para la formación de radicales ($\bullet\text{OH}$) a partir de la reacción de iones ($\bullet\text{O}_2^-$) y H_2O_2 , catalizada por el Fe^{3+} . Este ciclo implica dos reacciones, una de ellas es la reacción Fenton, que es un proceso de oxidación en el que se producen radicales ($\bullet\text{OH}$) altamente reactivos, reacción que se logra bajo condiciones de ambiente ácido, la presencia de H_2O_2 y catalizado con metales de transición, generalmente hierro (Lasne *et al.*, 2016; Fornaro, Steele, *et al.*, 2018). El ciclo Haber-Weiss se muestra en la (**Figura 1. 40**):

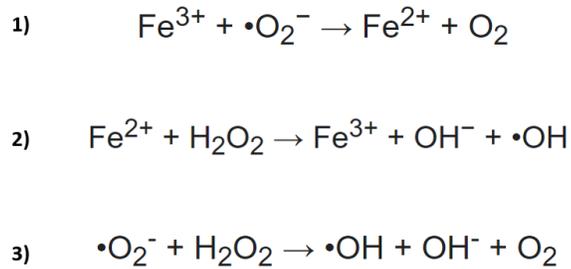


Figura 1. 40. Representación del ciclo catalítico de la reacción Haber Weiss. 1) Reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} con ayuda de $\cdot\text{O}_2^-$; 2) reacción de Fenton donde el Fe^{2+} en presencia de H_2O_2 se oxida a Fe^{3+} ; 3) Generación de $\cdot\text{OH}$ a partir de H_2O_2 y $\cdot\text{O}_2^-$. Tomado de: (Lasne *et al.*, 2016).

De esta forma, además de explicar la presencia de Fe^{3+} y de depósitos de hematita en Marte, se propone un esquema del estado de oxidación de las diversas capas que componen el regolito³⁶ marciano, donde la capa superficial más oxidada contiene radicales ($\cdot\text{OH}$) e iones ($\cdot\text{O}_2^-$) que se originarían de la interacción entre el regolito, la atmósfera y la radiación UV (Figura 1. 41), la capa levemente oxidada está limitada por la profundidad de difusión del H_2O_2 (Lasne *et al.*, 2016; Fornaro, Steele, *et al.*, 2018).

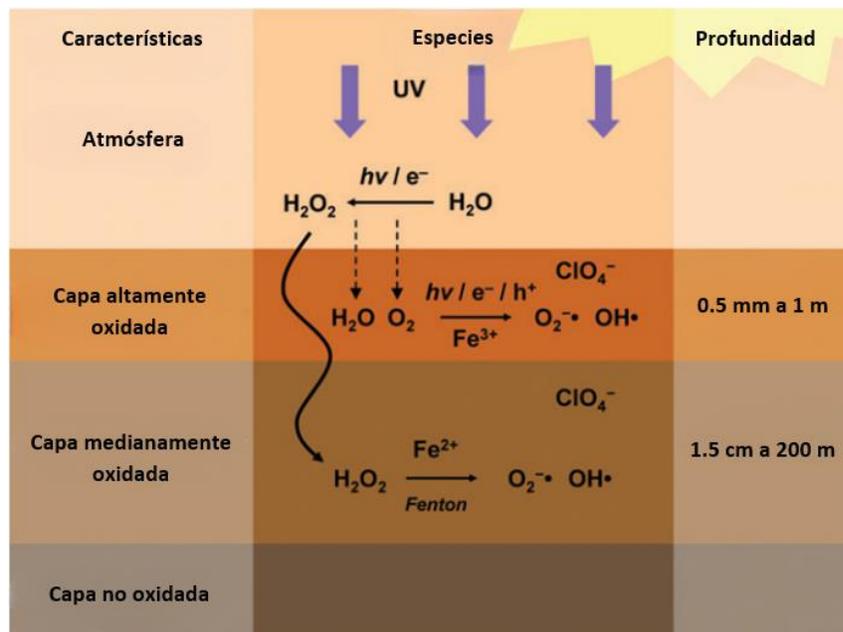


Figura 1. 41. Esquema de las posibles capas de oxidación del regolito marciano, así como la representación de la reacción Haber-Weiss y de la reacción Fenton que se llevaría en Marte. Modificado de: (Lasne *et al.*, 2016).

³⁶ Capa de roca y fragmentos minerales no consolidados generados por meteorización que se depositan sobre roca sólida que no ha sufrido alteraciones.

La segunda posible solución para la oxidación del hierro en ausencia de O₂ y que explicarían la presencia de Fe³⁺ en la Tierra primigenia, en otros planetas y en las BIF's con una edad de 3,800 Ma se basa en la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ en condiciones de agua superiores a su punto crítico (300°C – 374°C; 221 atm o 647.14 K; 10-25 MPa), pH alcalino (9.5-14), insaturada en sílice e interactuando con Fe-olivino y piroxenos, condiciones en las cuales se logran sintetizar óxidos de Fe³⁺ y silicatos de Fe³⁺, siendo la hematita un producto primario mientras que la magnetita es secundaria (Bassez, 2018).

Es así, como en condiciones de agua supercrítica³⁷ ocurren cuatro procesos químicos, primero el Fe²⁺ se transforma a Fe³⁺ con la liberación de H₂ a pH alcalino (**Figura 1. 42**), en segundo lugar, el sílice se disuelve en agua, el tercer proceso es la interacción del agua supercrítica insaturada con sílice y silicatos de Fe²⁺ para producir los compuestos férricos que se encuentran en los BIF's y H₂, y el cuarto proceso es la hidrogenación de CO₂ en aguas supercríticas para producir CO, una molécula esencial para la síntesis prebiótica que puede reaccionar a temperaturas de ~374°C con H₂ y N₂/N₃ para formar moléculas de interés biológico como agregados de aminoácidos (Bassez, 2018).

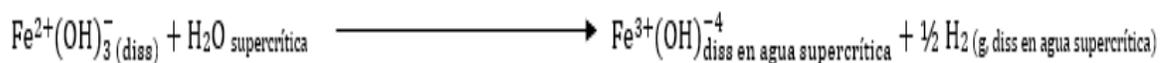


Figura 1. 42. Oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺ en condiciones de agua supercrítica, alcalina (9-14) y anóxica. La química prebiótica se desencadena por la liberación de H₂. Diss= disuelto, g= gas. Modificado de: (Bassez, 2018).

³⁷ El agua se convierte en supercrítica cuando se comprime a una presión de 217 atmósferas y se calienta a más de 373°C, lo que hace que no se comporte ni como un gas ni como un líquido, sino que comparte propiedades de ambos.

1. 4. 4. Hematita

Dentro de los óxidos de hierro se encuentra la hematita, conocida también como un óxido de hierro Fe^{3+} , cuya fórmula química es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tiene una masa de 70% Fe y 30 % O. Es paramagnética, aislante eléctrica, se le atribuye un buen comportamiento como adsorbente y según el tamaño de las partículas, la hematita se clasifica en roja (diámetro de grano inferior a 10 nm) y gris (diámetro de grano superior a 10 nm) (Arora *et al.*, 2007; Ayora, 2013).

El sistema cristalino de la hematita es hexagonal (aunque en ocasiones puede ser romboédrico). De esta forma, su estructura puede describirse como el apilamiento de hojas de iones de Fe^{3+} coordinados octaédricamente entre dos capas de átomos de O^{2-} (**Figura 1. 43**). Debido a que el Fe^{3+} está en un estado trivalente, cada uno de los O^{2-} está unido a dos iones de Fe, estando ocupadas sólo dos de tres octaedros de O^{2-} disponibles. Esta disposición hace a la estructura neutra y las hojas de Fe-O se mantienen unidas por enlaces covalentes (Camacho, 2017).

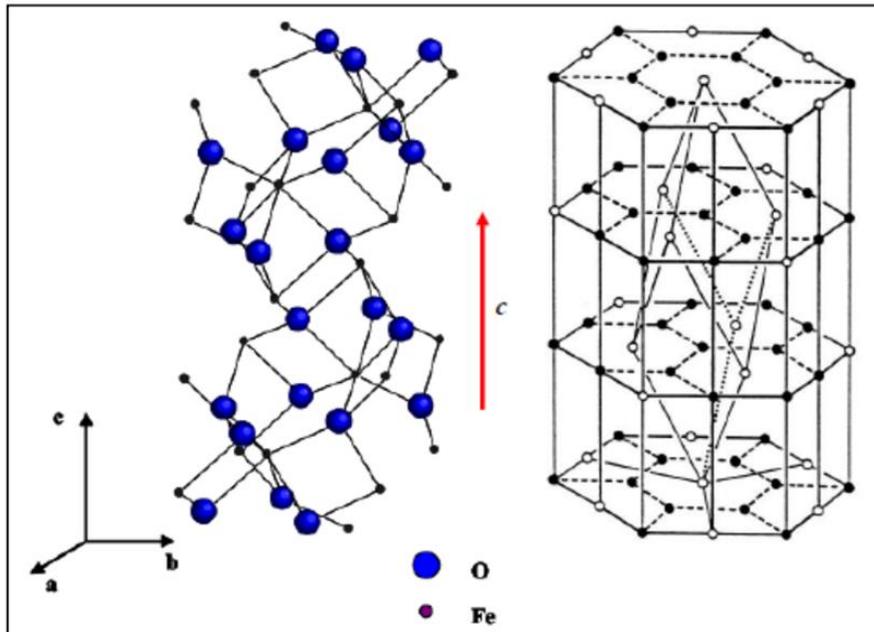


Figura 1. 43. Estructura de la celda cristalina de la hematita. Tomado de: (Ayora, 2013).

Asimismo, las condiciones de síntesis como la temperatura, el pH o velocidad de adición de base, influyen tanto en la morfología, el tamaño y en la estructura de la hematita (Arias, 2012).

La hematita se puede hallar en depósitos independientes, como mineral asociado a rocas ígneas, como inclusión en muchos minerales, en forma de productos de sublimación de lavas o como resultado de metamorfismo de contacto, por alteración de siderita y magnetita. Por hidratación se transforma en limonita (Castaño & Arroyave, 1998). Además, la hematita se puede formar a partir de la ferrihidrita preferentemente a pH neutro, pero también se ha reportado que puede obtenerse en un intervalo de pH de 5-9 y a temperaturas entre 80-100 °C (Camacho, 2017).

Además, por deshidratación térmica, la goethita (α -FeOOH) y la lepidocrocita (γ -FeOOH), respectivamente, dan lugar a la hematita (α -Fe₂O₃) y la maghemita (γ -Fe₂O₃) por transformaciones topotácticas (pérdida parcial de agua en su molécula original) (Cudennec & Lecerf, 2005) (**Figura 1. 44**), teniendo lugar en disolución, como en condiciones hidrotermales (Curo & Rojas, 2017).



Figura 1. 44. Transformación de goethita a hematita, liberando agua. Tomado de: (Curo & Rojas, 2017).

Así mismo, la ferrihidrita, con fórmula aproximada ($5\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$), aunque aún continúa debatiéndose, se forma por oxidación e hidrólisis a partir de otros minerales con hierro en ambientes muy oxidantes y es un precursor de minerales como la hematita (**Figura**

1. 45) y la goethita, siendo esto facilitado por el anión común compartido de estos compuestos, mientras que el agua se pierde y los cationes se reordenan (Cornell & Schwertmann, 2003). Una alta temperatura y un pH neutro (7) favorece la formación de óxidos de hematita, mientras que los valores bajos y altos de pH (2-5 y 10-14) favorecen la formación de goethita, además de que el Fe^{3+} inicia su precipitación en valores de pH entre 2.8 y 3, mientras que el Fe^{2+} lo hace alrededor de un pH de 8 (Cudennec & Lecerf, 2006; Curo & Rojas, 2017). Además, la goethita a altas temperaturas ($\sim 273^\circ\text{C}$) se transforma en hematita (Shanker, Bhushan, Bhattacharjee, & Kamaluddin, 2011).

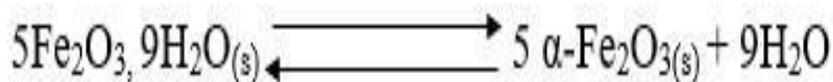


Figura 1. 45. Transformación de ferrihidrita a hematita, liberando agua. Tomado de: (Cudennec & Lecerf, 2006).

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, el pzc es una característica importante en los óxidos de hierro ya que este puede determinar su capacidad adsorbente. Para la hematita, el pzc corresponde al pH de la disolución en el que la superficie es eléctricamente neutra (Stiopkin *et al.*, 2001). Para el caso de la hematita, el valor del pzc puede variar en un amplio intervalo de pH de 5.5 a 9.5 debido a factores como las impurezas, la presencia de iones específicamente adsorbidos y la temperatura (Čerović *et al.*, 2009). Sin embargo, experimentalmente, se ha encontrado que un valor más aproximado del pzc es de \sim pH 6.2, valor en el cual el signo de la carga superficial de hematita se invierte negativo a positivo (Čerović *et al.*, 2009; Shrimali *et al.*, 2016).

1. 4. 5. ¿Dónde hay hematita en el Universo?

1. 4. 5. 1. Luna

La superficie y el interior de la Luna son altamente reductores, pero se han propuesto algunos procesos oxidantes que operarían en la superficie lunar capaces de formar minerales férricos. La falta de atmósfera en la Luna permite que el viento solar (la mayor parte del cual es hidrógeno) alcance su superficie, lo que reduciría cualquier hierro férrico a una valencia más baja o incluso hierro metálico durante eventos de impacto. El hierro en las muestras de Apolo es predominantemente ferroso (Fe^{2+}) o metálico, reflejando el estado altamente reducido de la Luna (Muir *et al.*, 1971).

Sin embargo, se ha teorizado la formación de minerales férricos en la superficie lunar, ya que, por la presencia de hielo de agua en los polos lunares, cabría la posibilidad de alteración debido a los minerales en contacto con el hielo o al vapor de la sublimación del hielo. Además, un estudio reciente muestra que los plasmas procedentes de la atmósfera superior de la Tierra (el llamado "viento de la Tierra") pueden haber entregado una cantidad sustancial de oxígeno a la superficie lunar en los últimos 2,400 Ma durante el paso de la Luna a través de la cola magnética de la Tierra, por lo que este oxígeno terrestre podría oxidar naturalmente el Fe^{2+} de baja valencia de la superficie lunar a hierro Fe^{3+} (Thompson *et al.*, 2016; Terada *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2020).

Esto se ha confirmado, ya que se encontraron minerales que contienen Fe^{3+} como FeOOH (goethita, lepidocrocita y akaganeita), Fe_2O_3 (hematita y maghemita) y Fe_3O_4 (magnetita) en muestras traídas por las misiones Apolo (Muir *et al.*, 1971; Taylor & Burton, 1976), y, aunque algunos de estos estudios argumentaron que esas fases de alteración eran

producto de una posible contaminación terrestre, la hematita es un excelente objetivo férrico para la detección remota mediante espectroscopía visible de infrarrojo cercano (VNIR) debido a sus propiedades espectrales únicas en relación con los materiales lunares comunes ya que presenta una absorción centrada cerca de $0,85 \mu\text{m}$, mientras que los otros minerales férricos tienen absorciones cercanas a $0,95 \mu\text{m}$ superponiéndose (Li *et al.*, 2020).

El Moon Mineralogy Mapper (M3) a bordo de la misión india Chandrayaan-1 era un espectrómetro de imágenes VNIR que permitió hacer un mapeo global de la Luna, lo que ayudó a buscar hematita en su superficie. Con estos datos se observan que las absorciones similares a este mineral (cercano a $0,85 \mu\text{m}$) se encuentran en latitudes superiores a 60° en ambos hemisferios y en superficies inclinadas (**Figura 1. 46**) (Li *et al.*, 2020).

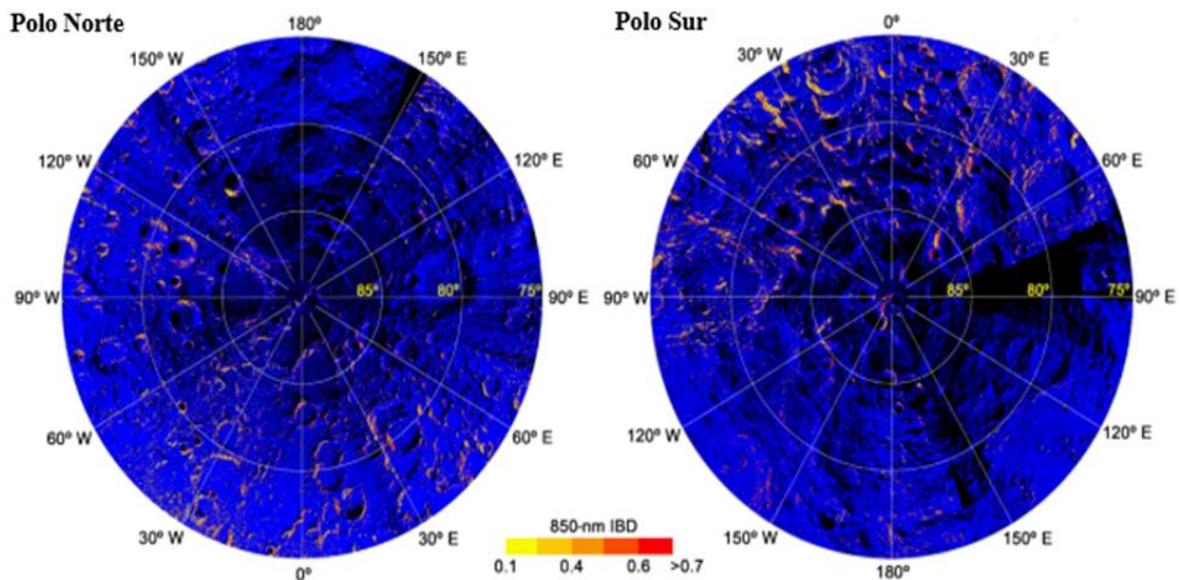


Figura 1. 46. Profundidad de Banda Integrada (IBD) cerca de $0,85 \mu\text{m}$ en las regiones polares norte y sur de 75° a 90° . La IBD a $0,85 \mu\text{m}$ es utilizada como un indicador de la presencia de hematita se superpone en todos los mapas M^3 examinados pixeles (azul) en ambos polos; las regiones negras indican una falta de datos M^3 de alta calidad. Tomado de: (Li *et al.*, 2020).

De esta manera, los modelos para la formación de hematita en la Luna deben explicar su distribución, por lo que los más aceptados son que el oxígeno del viento de la Tierra, el agua en el regolito lunar y el calor inducido por el impacto del polvo interplanetario proporcionan un entorno para que el regolito lunar se oxide para formar hematita o se oxide para formar FeOOH que se deshidrata a hematita. Estos modelos se basan en que se observan fuertes características de hidratación en las latitudes altas de la Luna, el oxígeno del viento de la Tierra alcanza principalmente estas regiones de la Luna y que el impacto de polvo interestelar puede haber jugado dos roles: 1) el calor de impacto puede aumentar la velocidad de reacción de oxidación y oxihidratación y 2) los impactos pueden entregar, generar y atrapar agua molecular y la influencia diaria del viento solar en superficies empinadas (paredes de cráteres y picos centrales) puede ser menor que en superficies planas debido al efecto de sombra (Terada *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2020).

1. 4. 5. 2. Marte

El estudio de las interacciones entre materia orgánica y minerales relevantes en la mineralogía de Marte bajo condiciones que imitan el entorno marciano puede proporcionar información clave sobre posibles procesos prebióticos (Fornaro, Steele, *et al.*, 2018). Es por ello que diversas misiones enviadas a Marte han analizado la composición del regolito marciano.

Ante esto, definir lugares en Marte donde las condiciones pudieron ser favorables para la vida es de gran relevancia para la exploración en este planeta, especialmente aquellos sitios donde las condiciones pudieron beneficiar la preservación de evidencia de procesos prebióticos o bióticos (Allen *et al.*, 2001).

El color rojo de la superficie de Marte es debido a la presencia de altas concentraciones de óxidos de hierro, estimándose que el regolito marciano contiene alrededor del 10-20% en peso de óxidos de hierro. Sin embargo, hasta ahora sólo se han identificado de manera confiable goethita y hematita (la cual es termodinámicamente estable en el entorno marciano actual) tanto en la superficie de Marte como en meteoritas marcianas (Lasne *et al.*, 2016).

Debido a que los óxidos de hierro pueden formarse como precipitados minerales acuosos, existe la posibilidad de preservar evidencia microscópica de vida en los ecosistemas que depositan óxidos de hierro. Es por ello, que las áreas que muestran concentraciones importantes de hematita identificada por espectrometría de emisión térmica pueden ser relevantes para la búsqueda de evidencia de vida extraterrestre (Allen *et al.*, 2001).

Así, para obtener más datos sobre la composición de la superficie de Marte, en 1996 la nave espacial Mars Global Surveyor (MGS) realizó un mapeo global del planeta. Gracias a su Espectrómetro de Emisión Térmica (TES), el cual, con ayuda de espectroscopía infrarroja trazó un mapa de la mineralogía de la superficie marciana, revelando la presencia de depósitos de hematita en la región de Sinus Meridiani (Christensen *et al.*, 2001) con una edad estimada en más de 3,500 Ma, cubriendo un área de más de 175,000 km² y encontrándose principalmente en la parte superficial (1 cm) (**Figura 1. 47**), los cuales pudieron formarse por precipitación química de fluidos acuosos (Misra & Acosta-Maeda, 2018).

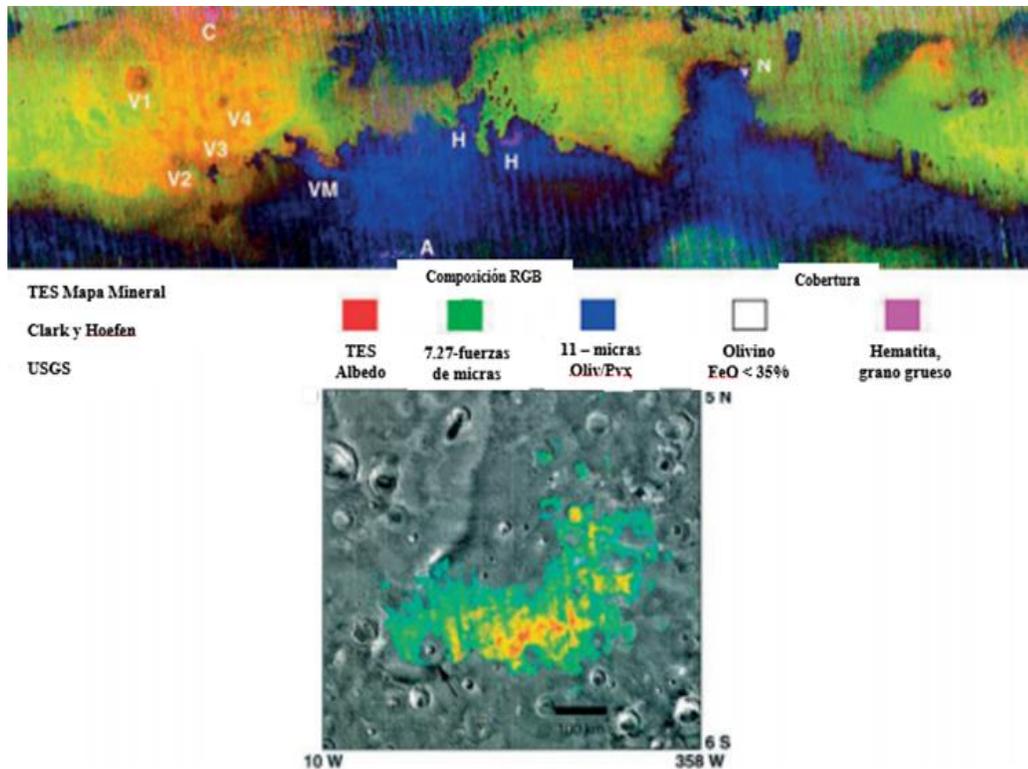


Figura 1. 47. Distribución global de hematita en Marte usando el TES en la aeronave Mars Global Surveyor (imagen superior). Vista de primer plano de la abundancia de hematita en Sinus Meridiani (imagen inferior). Modificado de: (Misra & Acosta-Maeda, 2018).

Además, a lo largo del tiempo se han enviado diversos rovers y módulos de aterrizaje con el objetivo de examinar directamente la superficie de Marte (**Figura 1. 48**). Los primeros de ellos fueron los módulos de aterrizaje del programa Viking llevados a cabo en 1976, los cuales llevaron a cabo la búsqueda más completa de vida orgánica y microbiana en el regolito marciano mediante diversos experimentos (Lasne *et al.*, 2016). Uno de estos experimentos llamado “Liberación Etiquetada” (Labeled Release Experiment) proporcionó datos que pueden usarse para determinar las características actuales ácido-base del regolito marciano, dando como resultado un pH del regolito de aproximadamente 7.2 (± 0.1) (Plumb *et al.*, 1993). Igualmente, el módulo de aterrizaje Phoenix que llegó a Marte en el 2008 proporcionó datos que muestran que el suelo marciano es ligeramente alcalino con elementos como Mg,

Na, K, Cl y un 0.6% de percloratos (ClO_4^-), obteniendo un valor de pH de 7.7 (± 0.3) (Kounaves *et al.*, 2010).

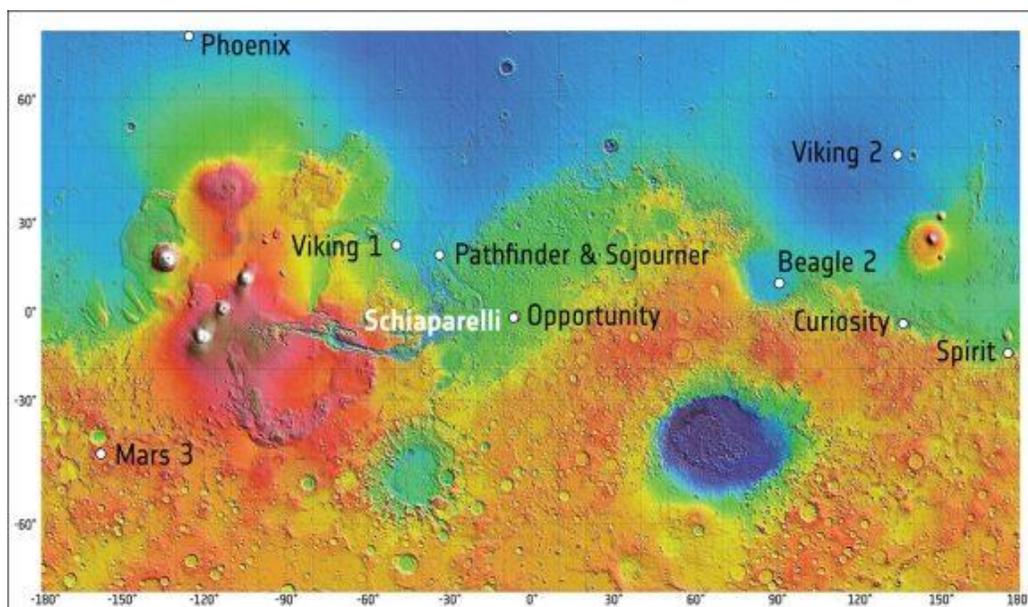


Figura 1. 48. Mapa que muestra la ubicación de los siete rovers y módulos de aterrizaje que llegaron a la superficie de Marte y operaron allí con éxito. Tomado de (Watters *et al.*, 2017).

Sin embargo, la misión Opportunity que en el 2004 descendió en Marte en la región Meridiani Planum cerca del ecuador marciano y rica en hematita (Watters *et al.*, 2017), detectó la presencia de areniscas evaporíticas, de origen basáltico y constituyentes químicos dominados por minerales evaporíticos (jarosita, sulfatos de magnesio o de calcio con mayor o menor cantidad de cloruros y hierro y sulfatos de sodio), además de sílice y hematita. Este conjunto de minerales, pudieron haberse formado por evaporación de aguas ácidas, cambiando el estado de oxidación del hierro y aumentando la acidez del agua. Ante esto, se sugiere que durante el Marte primitivo ($\sim 3,700$ Ma) existieran regiones con aguas ácidas con un pH entre 2-4 (McLennan *et al.*, 2005; Knoll & Grotzinger, 2006).

Asimismo, también detectó una gran diversidad de minerales arcillosos con evidencia de estratificación redox y variaciones de pH, cambios en minerales que son altamente

sensibles al medio ambiente, una reducción en la cantidad de minerales reactivos como piroxeno y olivino, una transición de magnetita a hematita como principal óxido de hierro y un aumento creciente de sulfatos de calcio que indican procesos de evaporación cerca de la superficie y condiciones neutras o levemente alcalinas. Además, la gran cantidad de sustancias identificadas en el cráter Gale, caracterizadas por diferentes grados de oxidación, podría haber proporcionado un gradiente de energía quimioautotrófico³⁸ capaz de sustentar vida, basado en las parejas redox, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ y $\text{S}^{6+}/\text{S}^{2-}$ (Fornaro, Steele, *et al.*, 2018).

Igualmente, la misión Opportunity envió imágenes de un gran número de esférulas (**Figura 1. 49**), las cuales fueron estudiadas por el espectrómetro de Mössbauer³⁹, confirmando que la mineralogía de las esférulas era de hematita, formados de grano muy fino y sin estructura interna, confirmando lo predicho por los datos orbitales TES. Aunque en un inicio se pensó que las esférulas de hematita eran concreciones⁴⁰ (Kula & Baldwin, 2012).



Figura 1. 49. Observación de esférulas de hematita en Meridiani, Marte, por el rover Opportunity. Tomado de: (Misra & Acosta-Maeda, 2018).

³⁸ Utilización de compuestos inorgánicos para obtener energía.

³⁹ Técnica espectroscópica basada en la emisión y la absorción de rayos gamma en sólidos.

⁴⁰ Término aplicado a agregados esféricos desarrollados durante la sedimentación, los cuales forman masas encerradas en el cuerpo principal del sedimento.

En un inicio, se pensaba que estas esférulas eran concreciones; sin embargo, esta hipótesis ha sido prácticamente descartada debido a: 1) únicamente se han encontrado esférulas de hematita en la parte superior de la superficie y no en zonas más profundas; 2) son de tamaño limitado (menores a 6.2 mm); 3) no muestran estructura a diferencia de las que se encuentran en la Tierra (**Figura 1. 50**); y 4) carecen de granos de la matriz que los contiene. De esta forma, hay dos métodos posibles que explicarían estas características: a) entrega por parte de meteoritas y b) depósitos volcánicos, por lo que el modelo más consistente con las observaciones en Marte son las meteoritas, ya que en la actualidad no hay volcanes activos (Calvin *et al.*, 2008; Misra *et al.*, 2014).



Figura 1. 50. Muestras análogas de concreciones de arenisca en la Tierra durante el Jurásico, halladas en el sur de Utah. También se muestra una bola de acero de 6.4 mm de diámetro como referencia de tamaño. Tomado de: (Misra & Acosta-Maeda, 2018).

Considerando esto, modelos confirmarían la teoría de que las esférulas de hematita sobre la superficie de Marte (**Figura 1. 51**) son esférulas cósmicas formadas a partir de la ablación de meteoroides, ya que conforme viajan por la atmósfera marciana, se alcanzan temperaturas de fusión, generando gotas líquidas cuyo tamaño es limitado por la tensión superficial del material fundido y la fuerza de arrastre atmosférica sin estructura interna ni nucleación, lo que significa que la hematita encontrada en la superficie de Marte en forma de esférulas es extramarciana, y la gran cantidad de esférulas de hematita halladas podría deberse a la

proximidad de Marte con el cinturón de asteroides, su baja gravedad y una atmósfera delgada. Así mismo, las observaciones de los rovers sugieren que estas esférulas son muy jóvenes y no pueden explicarse por el proceso de alteración acuosa que requeriría un período de tiempo significativamente más largo (Misra *et al.*, 2014; Misra & Acosta-Maeda, 2018).

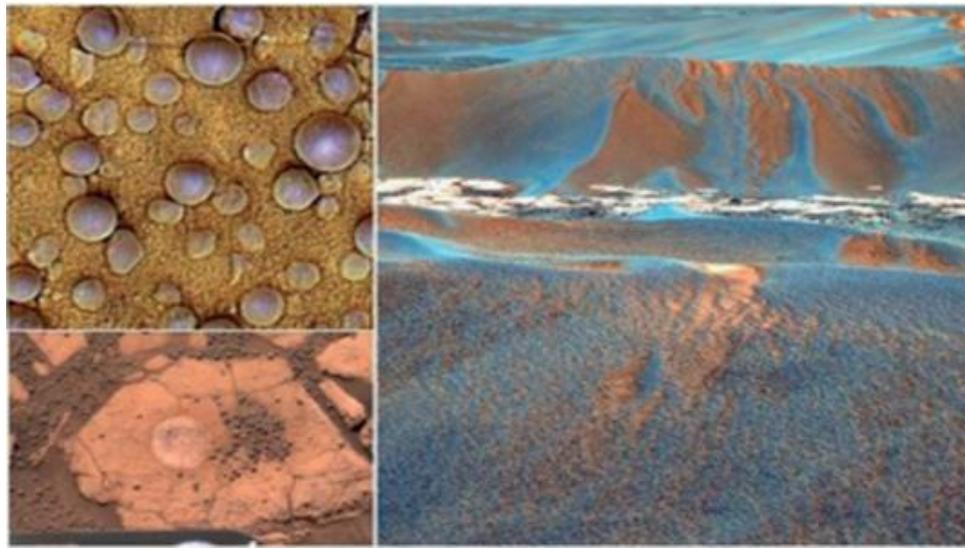


Figura 1. 51. Observación de esférulas de hematita en Meridiani, Marte, por el rover Opportunity. Tomado de: (Misra & Acosta-Maeda, 2018).

Así mismo, se ha planteado que otros depósitos de hematita en Marte pudieron deberse a 1) precipitación directa del agua estancada, oxigenada y rica en hierro; 2) precipitación química de fluidos acuosos en condiciones hidrotermales; 3) disolución y precipitación a baja temperatura a través de la lixiviación móvil de aguas subterráneas; 4) meteorización superficial; y 5) oxidación térmica de lavas ricas en magnetita (Allen *et al.*, 2001). Relacionado a este último punto, la misión Curiosity ha observado que en el monte Sharp en el cráter Gale, la hematita ha reemplazado a la magnetita menos oxidada, sugiriendo condiciones más cálidas y oxidativas, o una mayor interacción entre los sedimentos y la atmósfera, ya que la formación de hematita puede ocurrir por precipitación tras la exposición

de aguas subterráneas anóxicas ricas en Fe^{2+} a un medio ambiente oxidante o meteorización de materiales de silicato en condiciones oxidantes (Fornaro, Boosman, *et al.*, 2018).

1. 4. 5. 3. Venus

La corteza de Venus se compone principalmente de rocas basálticas, las cuales están directamente en contacto con una atmósfera dominada por CO_2 (96.5%) y N_2 (3.5%), con trazas de CO, otros gases reactivos (H_2O , CO_2 , HCl, sulfuro de carbonilo (COS) y fluoruro de hidrógeno (HF)) (Fegley *et al.*, 1995) y trazas de especies de azufre. Asimismo, esta atmósfera es caliente ($\sim 460^\circ\text{C}$) y genera una alta presión en la superficie de Venus (~ 92 bares), siendo estas presiones y temperaturas, similares a las condiciones metamórficas de la Tierra, por lo que su mineralogía basáltica original debería alterarse (Filiberto *et al.*, 2020). Sin embargo, en ausencia de agua líquida, se cree que la meteorización de las rocas se limitaría a la oxidación y/o sulfuración a lo largo de superficies y grietas, generándose recubrimientos de hematita y/o magnetita en superficies que contengan granos minerales de hierro como el olivino (Zolotov, 2018; Filiberto *et al.*, 2020).

La posibilidad de oxidación del hierro a hematita fue sugerida por primera vez por Mueller (1964), proponiendo que los compuestos de hierro y silicatos ferrosos puros, deberían ser inestables en relación con los óxidos de hierro y los silicatos ricos en magnesio (Mueller, 1964) basándose en la aparentemente alta relación CO_2/CO en la atmósfera de Venus. También, generalmente se cree que el estado de oxidación de la superficie del Venus es controlado por reacciones termodinámicas gas-sólido (**Figura 1. 52**) (Fegley *et al.*, 1995; Gilmore *et al.*, 2017):



Figura 1. 52. Oxidación de la magnetita a hematita expresado en términos de gas de carbono. Modificado de: (Gilmore *et al.*, 2017).

Además, la consideración de la cinética y la descomposición del basalto en las condiciones de Venus indica la difusión de $\text{Ca} > \text{Fe} > \text{Mg}$ hacia la atmósfera oxidante de Venus, lo que favorece la creación de superficies ricas en anhidrita (CaSO_4) y carbonato (CO_3^{2-}) en los basaltos con una pequeña adición de hematita (Dyar *et al.*, 2021).

Los valores de alta emisividad (o baja reflectancia) provienen de minerales ígneos portadores de Fe^{2+} (predominantemente olivino con piroxeno), mientras que los minerales de alteración portadores de Fe^{3+} (específicamente hematita) tienen menor emisividad (o mayor reflectancia) (Filiberto *et al.*, 2020).

Es así, como se propone la presencia de hematita en Venus debido a que resultados experimentales indican que el basalto se oxida en mezclas de gases con densidades numéricas de CO similares a las presentes en la superficie de Venus, y, a pesar de que la relación entre la mezcla de gases CO/CO₂ es estable para la magnetita, la espectroscopía de Mössbauer muestra que la hematita y el Fe^{3+} en piroxenos se producen en el basalto oxidado, con ello, se sugiere que el color rojo de la roca y del regolito de la superficie de Venus vistos en varios sitios de aterrizaje de las misiones espaciales soviéticas Venera 9 y 10 (**Figura 1. 53**) se debe a la oxidación subaérea del basalto que contiene Fe^{2+} en la superficie del planeta, y que hematita, en lugar de magnetita, está presente en la superficie de Venus (Fegley *et al.*, 1995; Filiberto *et al.*, 2020).

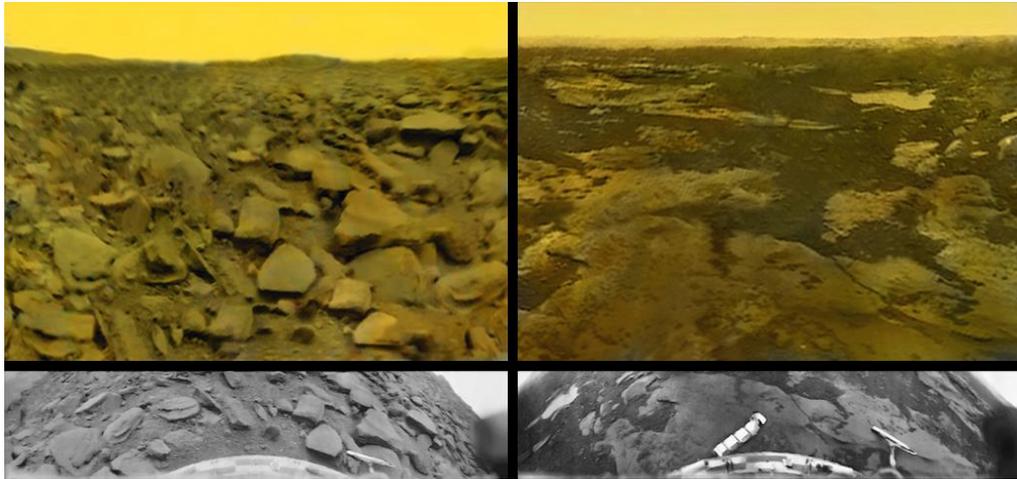


Figura 1. 53. Fotografías de la superficie de Venus enviadas por Venera 9 (imagen inferior izquierda) y su coloración (imagen superior izquierda), así como de Venera 10 (imagen inferior derecha) y su respectiva coloración (imagen superior derecha). Tomado de (<https://www.planetary.org/space-images/rectified-vs-original-venera-9-and-10-panoramas-colorized>).

1. 4. 5. 4. Meteoritas

La alteración terrestre de las meteoritas comienza durante su paso por la atmósfera, ya que pueden llegar a perder más del 95% de su masa inicial debido a la fricción con la atmósfera circundante, lo cual somete parte de su superficie a ablación, derritiéndose y exponiendo una superficie nueva. Una vez que las meteoritas llegan a la superficie terrestre, están sujetas a la intemperie y a la formación de fases secundarias adicionales (Rubin, 1997).

Así, estudios de meteoritas de hierro han caracterizado los minerales secundarios que se formarían por meteorización terrestre, siendo de los más comunes la goethita y la magnetita (Buddhue, 1957), pero también se incluyen: a) óxidos e hidróxidos formados a partir de Fe-Ni metálico por oxidación y la incorporación de agua y cloro (Cl^-) y, en un caso, trióxido de carbono del ambiente terrestre (bunsenita, goethita, hematita, maghemita, magnetita y Trevorita); b) grafito y kamacita formados por la descomposición de carburo de hierro; c) fosfatos (apatita, arupita, collinsita y vivianita); y d) sulfatos formados por meteorización de troilita (honesita, jarosita) (Rubin, 1997).

Por lo tanto, la hematita que se ha encontrado en meteoritas sería producto de la alteración terrestre. Por ejemplo, un fragmento lítico encontrado y que es probablemente una pieza del asteroide que produjo la estructura de impacto en Chicxulub en Yucatán hace 65 Ma, está compuesto de arcillas mixtas de esmectita/ilita, granos micrométricos de Fe/Ni, sulfuros metálicos y hematita con una abundancia del 30% en el fragmento lítico y una distribución desigual (Kyte, 1996). Sin embargo, esto no impide la presencia de hematita en meteoritas que hayan caído en otros cuerpos extraterrestres, ya que la oxidación del Fe-Ni metálico o la incorporación agua también podría suceder en estos lugares.

Así, debido a que la hematita ha sido encontrada en otros planetas como Marte y se plantea que estuvo presente en la Tierra primigenia, este mineral ha sido utilizada en diversos experimentos de química prebiótica, esto con el objetivo de estudiar su capacidad catalítica.

Algunos de estos experimentos se muestran en la (Tabla 1. 6):

Tabla 1. 6. Algunos trabajos de química prebiótica utilizando hematita y sus resultados.

Trabajos de química prebiótica utilizando hematita	Principales resultados	Referencia
Utilizando análogos del suelo de Marte con los minerales forsterita, lizardita, antigorita, labradorita, natrolita, apatita y hematita con compuestos orgánicos considerados biomarcadores potenciales de la vida terrestre (nucleótidos de monofosfato de adenosina (AMP) y monofosfato de uridina (UMP)), los cuales se sometieron a radiación UV bajo condiciones marcianas simuladas y en condiciones ambientales terrestres.	La degradación en condiciones similares a las de Marte ocurre mucho más lentamente que en el ambiente terrestre. Los minerales labradorita y natrolita promueven principalmente la fotodegradación de nucleótidos, por lo que su capacidad catalítica es significativa, la forsterita y hematita exhiben un efecto degradante intermedio, mientras que la apatita, lizardita y antigorita no mostraron ningún efecto catalítico significativo en la degradación de las especies orgánicas.	(Fornaro, Boosman, <i>et al.</i> , 2018)
Análisis de la degradación de 25 aminoácidos inducida por radiación UV añadida a augita, lava basáltica, enstatita, goethita, yeso, jarosita, labradorita, montmorillonita, nontronita, olivino, saponita y hematita en condiciones simuladas de Marte.	<ol style="list-style-type: none"> (1) Los enantiómeros D y L se degradaron en la misma medida en todos los experimentos. (2) La proporción de conservación de aminoácidos en cada mineral tiende a aumentar con la concentración de aminoácidos en la solución. 	(dos Santos <i>et al.</i> , 2016)

	<p>(3) Los resultados de los experimentos a concentraciones de 10, 25 y 50 μM (de cada aminoácido) muestran que, en promedio, las arcillas de esmectita (montmorillonita, nontronita y saponita), los sulfatos (yeso y jarosita) y la olivina (forsterita) fueron los minerales que conservaron más aminoácidos. La augita, la lava basáltica, la enstatita y la hematita conservaron las menores proporciones de aminoácidos.</p> <p>(4) Las principales variables que afectan la protección contra la radiación UV son: a) estructura molecular de aminoácidos y sustitución en el carbono α; b) opacidad del mineral a la luz ultravioleta, impulsada principalmente por el contenido de Fe; c) es probable que un área de superficie grande y un tamaño de poro pequeño promuevan la conservación de aminoácidos; d) el contenido de hierro ferroso promueve reacciones catalizadas por Fe^{2+} y, por lo tanto, la disociación de aminoácidos.</p> <p>(5) Las rocas con abundante esmectita (montmorillonita, saponita, nontronita) y/o sulfatos (yeso, jarosita) son buenos objetivos para buscar biomarcadores de aminoácidos en Marte minerales para maximizar las posibilidades de encontrar moléculas orgánicas marcianas preservadas.</p>	
<p>Estudio de la interacción de la L-alanina sobre hematita como función del tiempo (5 min - 48 h), pH (4.0 y 6.2 ± 0.1) y concentración ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ - $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).</p>	<p>La L-alanina tiene máxima afinidad (65.31 %) en su forma zwitterónica a pH 6.20, mientras que sólo se adsorbe en un 29.86 % a pH 4.0.</p>	<p>(Pandey <i>et al.</i>, 2014)</p>
<p>Examinación de la actividad catalítica de tres formas de óxidos de hierro (goethita, akaganeita y hematita) en la condensación intermolecular de los aminoácidos de glicina y L-alanina, así como el efecto que tienen el óxido de zinc y el dióxido de titanio sobre su oligomerización durante 35 días a 50, 90 y 120°C</p>	<p>Los tres óxidos de hierro catalizaron la formación de enlaces peptídicos (23.2% para la glicina y 10.65% para la L-alanina), proceso que comenzaba después de 7 días a 50°C, el rendimiento máximo de péptidos ocurre después de 35 días a 90°C, mientras que la reacción a 120°C favorecía la formación de derivados de dicetopiperazina.</p> <p>Después de 35 días, la goethita produjo dímero y trímero con mayor rendimiento respecto a la akaganeita y hematita probablemente por su alta área y acidez superficiales.</p>	<p>(Shanker <i>et al.</i>, 2012)</p>
<p>Estudio de la síntesis de nucleobases, adenina, citosina, purina, 9-(hidroxiacetil) purina y 4(3H)-pirimidinona a partir de formamida utilizando óxido de hierro (hematita) e hidróxidos de óxidos (goethita y akaganeita) como catalizadores.</p>	<p>La hematita y la goethita produjeron purina con mayor rendimiento, mientras que el de la akaganeita fue menor, revelando que los óxidos de hierro son eficientes catalizadores para la formación de nucleobases a partir de formamida, pudiendo haber funcionado como catalizadores prebióticos eficientes.</p>	<p>(Shanker, Bhushan, Bhattacharjee, & Kamaluddin, 2011)</p>

	Así mismo, se observó que factores como la forma estructural y la acidez de la superficie mineral afectó el rendimiento de los productos.	
--	---	--

1. 5. Algunos procesos de interacción entre la materia orgánica y los minerales

La materia orgánica presente en la Tierra primigenia, así como en otros cuerpos extraterrestres, pudo tener un origen exógeno (asteroides, cometas y partículas de polvo interplanetario) o endógeno a través de proceso que ocurren dentro del propio planeta como el vulcanismo e hidrotermalismo. Sin embargo, cualquiera que fuera su origen, este material estuvo sujeto a diversos procesamientos a lo largo del tiempo geológico por factores como: calor, presión, disolución, agitación, cambios de pH, irradiación, degradación por reducción-oxidación, entre otros (Fornaro, Brucato, *et al.*, 2018). Es por ello, que los procesos de interacción entre la materia orgánica y minerales pudieron tener un papel importante para la evolución química en ambientes terrestres o extraterrestres.

Así, por ejemplo, las estructuras de ciertos minerales pudieron actuar como molde para reacciones prebióticas; algunos minerales favorecen la degradación de moléculas orgánicas específicas, mientras que otros minerales ayudan a su conservación (Fornaro, Steele, *et al.*, 2018); además, las superficies minerales brindan un soporte sólido para concentrar moléculas orgánicas de su alrededor a través de procesos conocidos como quimisorción (debido a reacciones químicas) y fisorción (debido a atracciones físicas) (Espinosa *et al.*, 2007; Fornaro, Brucato, *et al.*, 2018), concentrando de esta manera moléculas de ambientes acuosos diluidos donde la hidrólisis pudo ser frecuente (Sowerby *et al.*, 2001; Avalos, 2006).

1. 5. 1. Fisisorción

La fisisorción, también conocida como adsorción física, es un proceso exotérmico causado por mecanismos de fuerzas intermoleculares⁴¹ donde el calor de adsorción es relativamente pequeño (del orden de 1 a 15 kcal/mol) y las fuerzas de atracción entre las moléculas en la disolución y la superficie del adsorbente son débiles (Martín-Martinez, 1990) tales como las fuerzas de Van der Waals⁴².

Algo importante, es que, en este proceso de adsorción, la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química debido a que la energía es insuficiente para romper el enlace, así como que este tipo de adsorción es reversible, es decir, el adsorbato puede ser desorbido en respuesta a un cambio de gradiente de la concentración en la disolución.

1. 5. 2. Quimisorción

Por su parte, la quimisorción o adsorción química depende de la formación de enlaces químicos entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido (Martín-Martinez, 1990) y es más específica, ya que ocurre una reacción química que involucra una transferencia de electrones entre el adsorbato y el adsorbente, pudiendo ocurrir enlaces químicos con la superficie.

Además, en la quimisorción, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación por la ruptura y formación de enlaces para dar lugar a una especie distinta, requiriendo de energía de activación, por lo que esta adsorción suele ocurrir a temperaturas

⁴¹ Fuerzas de atracción débiles que mantienen unidas a las moléculas eléctricamente neutras (polares o no), sin que se transfieran o compartan electrones de valencia.

⁴² Fuerza de atracción débil que mantiene unidas a moléculas eléctricamente neutras.

mayores respecto a la fisisorción, siendo el calor de adsorción generalmente mayor a 50 kcal/mol, mismo que hace que en la mayoría de los casos la quimisorción no sea reversible debido a que el adsorbato está enlazado químicamente con la superficie del adsorbente y la desorción, si es que está ocurre, es acompañada por un cambio químico en el adsorbato (Avalos, 2006).

1. 5. 3. Catálisis

La velocidad de las reacciones químicas puede cambiar por diferentes razones, tales como: concentración de los reactivos, temperatura, presión, tipo de disolvente y la fuerza iónica del medio, además de un fenómeno conocido como catálisis, término que fue propuesto en 1836 por el químico sueco Jöns Jacob Berzelius. Este fenómeno se refiere a la variación que se produce en la velocidad de las reacciones químicas por la adición de una sustancia denominada catalizador, la cual no experimenta cambio en sí misma y no aparece entre los productos finales de la reacción (Sancho, 1902; Tuñón, 2020).

Las reacciones catalíticas se dividen en tres grupos de acuerdo con el sistema de agregación que forme el catalizador con los demás componentes (Sancho, 1902; Tuñón, 2020):

- ❖ Catálisis homogénea: es aquella donde el catalizador forma con el sistema reactivo una sola fase (gaseosa o líquida). En estas reacciones, el catalizador actúa bajo forma molecular o iónica.
- ❖ Catálisis heterogénea: existe una superficie de separación entre el catalizador, o sustancia de contacto, y las sustancias reaccionantes, en la cual tienen lugar los fenómenos de catálisis, es decir, la reacción se produce en una región interfacial,

por lo que en una reacción donde los reactivos están en fase gaseosa o líquida el catalizador está en forma sólida. En este tipo de catálisis, las agregaciones, asociaciones y configuraciones químicas son importantes.

- ❖ **Catálisis enzimática:** se refiere a aquellas reacciones bioquímicas cuya velocidad se incrementa por la acción de las enzimas, que son proteínas formando un sistema coloidal⁴³. A pesar de que formalmente es homogénea, también presenta características propias de la catálisis.

En los últimos años, se ha considerado a los minerales como posibles catalizadores en reacciones de síntesis prebióticas que irían desde la formación de moléculas orgánicas simples (CH₂O) hasta moléculas orgánicas complejas (ARN) (Schoonen *et al.*, 2004).

De esta forma, las reacciones químicas catalizadas por minerales incluyen la síntesis de Strecker; el proceso Fischer-Tropsch; la síntesis orgánica impulsada por sulfuro de hierro (II) (FeS); reacciones agua-roca como el proceso de serpentización (el agua oxida el Fe²⁺ presente en el olivino a Fe³⁺); o procesos fotocatalíticos, como la transformación de formamida (CH₃NO) en presencia de una mezcla de óxidos metálicos TiO₂ y ZnO que producen ácidos carboxílicos, aminoácidos y bases de ácidos nucleicos (Fornaro, Steele, *et al.*, 2018).

Como se mencionó anteriormente (**sección 1. 4**), las arcillas han sido uno de los minerales más estudiados debido a que se piensa que pudieron ser relevantes para la síntesis prebiótica, originando compuestos orgánicos tales como aminoácidos y azúcares. Sin embargo, debido a que los óxidos metálicos son constituyentes importantes de la corteza terrestre y de otros

⁴³ Sistema fisicoquímico compuesto por dos fases: una fase dispersa, que por lo general es un sólido con partículas muy pequeñas, y una fase dispersante que comúnmente es líquida o gaseosa.

planetas terrestres como Marte, estos también pudieron tener un papel catalítico para la evolución química y el origen de la vida (Shanker *et al.*, 2011). Igualmente, la condensación de aminoácidos catalizada por superficies de óxidos inorgánicos es un escenario ampliamente reconocido para la formación de péptidos⁴⁴ prebióticos en los planetas similares a la Tierra.

Así, por ejemplo, los minerales de óxido de hierro, la goethita y la akaganeíta probablemente eran los componentes más abundantes de los sedimentos en las ventilas hidrotermales de la Tierra primigenia, los cuáles podrían haber adsorbido compuestos orgánicos y catalizado los procesos de condensación, lo que pudo haber llevado a obtener moléculas más relevantes e importantes en el tema del origen de la vida (Shanker *et al.*, 2012).

Los sulfuros de metales de transición presentan una marcada variación en su composición química, la estructura cristalina y los estados de valencia del metal/azufre, lo cual les da una amplia variedad de funciones catalíticas. Es por ello, que en la catálisis heterogénea, estos sulfuros abundantes en la Tierra han atraído una gran atención como posibles catalizadores para aplicaciones de conversión de energía, siendo posible observar que la actividad y selectividad de los catalizadores prebióticos se ven ampliamente influenciados por el pH de la disolución y el potencial de oxidación (Eh) (Li *et al.*, 2018).

De esta forma, diversos óxidos inorgánicos han mostrado su importancia en diversas transformaciones catalíticas abióticas debido a sus propiedades ácidas o básicas, su capacidad de intercambio catiónico y la posibilidad de almacenar grandes cantidades de agua u otras moléculas polares (Saladino *et al.*, 2001).

⁴⁴ Unión por enlaces químicos de uno o más aminoácidos.

En la catálisis heterogénea, el fenómeno catalítico se relaciona con las propiedades químicas del sólido. Para que un catalizador sólido sea efectivo, uno o más reactivos deben quimisorberse sobre él mismo, obteniéndose un complejo superficial sustrato-catalizador. La fisisorción en este tipo de catálisis sólo es importante en ciertos casos como en la recombinación de radicales (Tuñón, 2020). Las etapas de esta catálisis son:

- 1) Transporte de las moléculas de reactivos hasta la superficie del sólido.
- 2) Quimisorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie.
- 3) Reacción química entre los reactivos adsorbidos o entre un reactivo adsorbido y las moléculas no adsorbidas que chocan con la superficie.
- 4) Desorción de los productos de la superficie.
- 5) Transporte de los productos desde la superficie del sólido.

Entre las sustancias más usadas como catalizadores heterogéneos son (Tuñón, 2020):

- Metales de transición (Fe, Co, Ni, Pd, Cr, Ag, Cu) debido a que sus orbitales d están parcialmente ocupados, pudiendo participar en la formación de enlaces de la especie quimiadsorbida.
- Óxidos metálicos semiconductores: NiO, ZnO, MgO y Fe₂O₃.
- Óxidos aislantes: Al₂O₃, SiO₂.
- Agentes biológicos: Enzimas, microorganismos, ADN.

Asimismo, la catálisis heterogénea para la polimerización de aminoácidos en disoluciones acuosas ha sido ampliamente estudiado utilizando diferentes condiciones de reacción, ya sea utilizando minerales como catalizadores y/o concentradores, o mediante

agentes activadores para la oligomerización debido a que representa un mecanismo potencialmente prebiótico para la formación de péptidos (Zaia, 2004).

1. 6. Energía

Se considera que eventos en el surgimiento y los primeros desarrollos de la vida fueron acompañados de fuerzas impulsoras que gobiernan la selección entre diferentes alternativas. Así, una de estas fuerzas serían las fuentes de energía por su tendencia a inducir la autoorganización dentro del alcance del enfoque químico del origen de la vida. De esta manera, la activación térmica o fotoquímica en la atmósfera serían procesos altamente probables para la formación de compuestos orgánicos activados de bajo peso molecular propensos a inducir una autoorganización biomolecular más compleja (Boiteau & Pascal, 2011); siendo así, como algunas de las energías disponibles para la síntesis de compuestos orgánicos en las condiciones de la Tierra primigenia serían la luz UV del Sol, las descargas eléctricas, las radiaciones ionizantes, el calor e impactos de asteroides (Miller & Urey, 1959).

Una sola fuente de energía o un solo proceso no daría lugar a todos los compuestos orgánicos que existen, pero la importancia de una fuente de energía dada está determinada por el producto de la energía disponible y su eficiencia para la síntesis de compuestos orgánicos (Miller *et al.*, 1976). Así, por ejemplo, 14 de los 20 aminoácidos presentes en las proteínas, han podido ser sintetizados de manera abiogénica en condiciones simuladas de la Tierra primigenia por la acción de luz UV, descargas eléctricas, calor y radiación ionizante (Ponnamperuma & Gabel, 1968), y de las que se hablará más adelante. Una estimación de las fuentes de energía de la Tierra en la actualidad se muestra en la (**Tabla 1.7**).

Tabla 1.7. Fuentes actuales de energía promediadas sobre la Tierra. Tomado de: (Miller *et al.*, 1976).

Fuente	Energía (cal cm⁻² año⁻¹)
Radiación total del Sol	260,000
Radiación ultravioleta:	
< 3,000 Å	3,400
< 2,500 Å	563
< 2,000 Å	41
< 1,500 Å	1.7
Descargas eléctricas	4
Rayos cósmicos	0.0015
Radiactividad (a 1.0 km de profundidad)	0.8
Volcanes	0.13
Ondas de choque	1.1
Viento solar	0.2

1. 6. 1. Descargas eléctricas y radiación solar UV

Miller y Urey (1959) evaluaron por primera vez la importancia comparativa de varias fuentes de energía para la producción de moléculas orgánicas prebióticas en la Tierra primigenia, identificando que la radiación solar UV como la fuente de energía más abundante que contribuye a la síntesis orgánica en una atmósfera reductora, señalando también que las fuentes de descargas eléctricas (relámpagos y coronas) ocupaba el segundo lugar en potencia total (energía por unidad de tiempo promedio sobre la superficie de la Tierra) y actuarían más cerca de la superficie, lo que conduciría a una transferencia más eficiente de productos a los océanos, además de que las descargas eléctricas parecen producir aminoácidos cualitativa y cuantitativamente similar a las encontradas en la meteorita Murchison (Miller *et al.*, 1976; Chyba & Sagan, 1991).

Un apoyo a esta hipótesis es que a pesar de que los fotones UV son lo suficientemente energéticos como para afectar la estructura electrónica de las moléculas al disociar enlaces, ionizar moléculas o excitar moléculas a estados de mayor energía, pudiendo degradar moléculas biológicamente importantes, también puede esta energía tener un papel importante

en la química de moléculas prebióticas como lo mostraron Miller-Urey (Miller & Urey, 1959), ya que posiblemente podrían ser parte del origen de la quiralidad (Rosenberg *et al.*, 2008); participar en la síntesis de aminoácidos (Sarker *et al.*, 2013) y en la formación de ribonucleótidos⁴⁵ (Powner *et al.*, 2009); además que la emisión de rayos UV del Sol joven era mayor en comparación a la actualidad, y la ausencia de O₂ y O₃ biogénico en la atmósfera de la Tierra primigenia pudo propiciar a que la radiación UV haya sido un componente activo en el ambiente primigenio, pudiendo considerarse una fuente de energía disponible y más abundante para ser utilizada en procesos prebióticos (Ranjan & Sasselov, 2016).

En 1985 Walker sugirió que la síntesis de materia orgánica debida a descargas eléctricas habría sido comparable en importancia a cualquier otra fuente terrestre, después de simular una atmósfera de CO₂, el cual probablemente estaba presente en la atmósfera de la Tierra primigenia debido a los volátiles que se expulsaron del interior de la Tierra, y a que se carecía de plataformas continentales extensas y estables en las que el carbono pudiera almacenarse en forma de minerales de carbonato durante periodos de tiempo geológicamente significativos (**Figura 1. 54**) (Chyba & Sagan, 1991).

⁴⁵ Nucleótido del ARN que está conformado por una molécula de fosfato, un azúcar y una base que puede ser: uracilo, adenina, guanina o citosina.

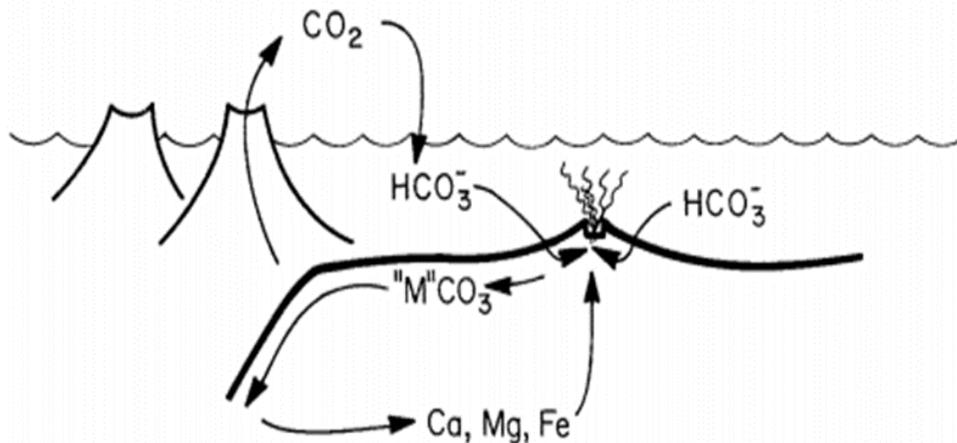


Figura 1. 54. Representación esquemática de los supuestos ciclos geoquímicos del carbono en la Tierra primigenia. El CO_2 es liberado por procesos volcánicos y metamórficos que descarbonizan el fondo marino degradado. El carbono se elimina del océano y la atmósfera mediante la interacción hidrotermal con el fondo del mar. El símbolo 'M' se refiere a los cationes con los que puede reaccionar el carbonato. Tomado de: (Walker, 1985).

Relacionado a esto, el problema de la eficiencia de descargas eléctricas (relámpagos y coronas) para la síntesis orgánica en la Tierra primigenia ha sido cuestionada debido a que no se sabe si los relámpagos y las fuentes de corona asociadas podrían haber sido tan intensos como los propuestos por Miller y Urey (Chyba & Sagan, 1991), así como el carácter de la atmósfera existente en la Tierra primigenia (Stribling & Miller, 1987; Hill, 1992).

Además, la superficie de la Tierra primigenia (incluyendo atmósfera y océanos) era un sistema en desequilibrio abierto que absorbía energía libre de diferentes tipos y fuentes. Sin embargo, en relación con otras fuentes de energía libre, el Sol joven era la fuente más poderosa de esta energía libre que impulsaba complejos procesos abiogénicos en la región de longitud de onda ≤ 250 nm (correspondiente a la radiación UV). Por lo tanto, la fotoquímica prebiótica se puede clasificar en tres áreas principales: (i) fotoquímica que ocurre en disolución; (ii) fotoquímica que ocurre en estado sólido y (iii) fotoquímica que ocurre en fase gaseosa (Dondi *et al.*, 2007). Siendo las tres anteriores importantes en un contexto prebiótico.

1. 6. 2. Radiación ionizante

Desde sus orígenes, la Tierra ha estado expuesta a la radiación ionizante tanto de origen terrestre como extraterrestre. Las fuentes terrestres se originan en radioisótopos⁴⁶ primordiales (sintetizados en las estrellas) y sus productos derivados, distribuyéndose en el planeta en el suelo, las rocas, la atmósfera e hidrósfera; por su parte, las fuentes extraterrestres se encuentran principalmente en forma de rayos cósmicos (Negron-Mendoza *et al.*, 2016).

Es así, como la radiación ionizante es una fuente importante para la química prebiótica por su omnipresencia, método de introducción de energía y a que las reacciones químicas inducidas por radiaciones ionizantes se desarrollan vía radicales libres, lo que la pudo hacer muy eficiente en los procesos prebióticos, tanto en ambientes extraterrestres (p. ej. hielos cometarios) como en ambientes terrestres (p. ej. océanos primigenios) (Negron-Mendoza *et al.*, 2016; Westall *et al.*, 2018).

Además, el uso de energía ionizante en experimentos de química prebiótica está respaldada por los cálculos de la energía disponible a partir de la desintegración de elementos radiactivos como potasio-40, uranio-235, uranio-238 y torio-232, todos ellos con una vida media de aproximadamente 10^9 años y los cuales son las principales fuentes radiactivas de radiación ionizante en la Tierra (Ponnampereuma & Gabel, 1968), así como de otros isótopos radioactivos de vida media prolongada, como el rubidio-87 y el indio-115 con vidas medias de 4.8×10^{10} y 4.4×10^{11} años respectivamente (Draganić *et al.*, 1983; Negron-Mendoza *et al.*, 2016).

⁴⁶ Forma inestable de un elemento que tiene un exceso de energía nuclear, lo que lo hace inestable, así, a medida que se descompone y va liberando radiación gamma se vuelve más estable.

La Tierra primigenia pudo interactuar con la radiación ionizante de intensidad mucho más alta que ahora (Zagórski & Kornacka, 2012), pudiendo existir regiones locales de gran actividad radiactiva o crearse microambientes donde la acción catalítica de los minerales pudieron favorecer las reacciones de condensación de las primeras moléculas sintetizadas por radiación ionizante (Ponnamperuma & Gabel, 1968).

1. 6. 3. Impacto de asteroides

La energía proveniente de impactos entre cuerpos extraterrestres y la Tierra primigenia también ha sido considerada relevante en un contexto prebiótico, además los cráteres producidos por los impactos podrían haber sido sitios idóneos en donde pudieron llevarse a cabo y favorecerse algunos procesos prebióticos.

Existe un consenso general de que, durante los primeros 500 Ma de la historia del Sistema Solar, la Tierra experimentó una mayor tasa de impactos de asteroides en comparación con el impacto moderno.

Desde un punto de vista geológico, la formación de un cráter de impacto se divide en tres etapas principales: (1) contacto y compresión; (2) excavación; y (3) modificación (Gault *et al.*, 1974). Asimismo, se ha sugerido que estos cambios geológicos podrían usarse para definir diferentes fases de recuperación biológica dentro de un cráter de impacto (Cockell & Lee, 2002) de la siguiente manera: (1) fase de biología térmica resultante de la anomalía térmica del impacto; (2) fase de sucesión del impacto cuando la geología del cráter y la expresión de la superficie cambian con el tiempo; y (3) fase de asimilación ecológica.

De igual manera, los cráteres de impacto tienen características importantes que incluyen la formación de sulfuros metálicos, arcillas y zeolitas como minerales hidrotermales

secundarios (que pueden actuar como plantillas o catalizadores para la síntesis prebiótica), la fractura de la roca durante el impacto (creando una gran superficie para las reacciones), la entrega de hierro en caso de impactar asteroides que lo contengan (que podrían actuar como sustrato para reacciones prebióticas), diversas energías de impacto que dan como resultado diferentes velocidades de enfriamiento hidrotermal y de síntesis orgánica (Cockell, 2006).

La etapa inicial de un cráter (contacto y compresión), comienza cuando el proyectil, ya sea un asteroide o cometa, entra en contacto con la superficie del objetivo, transfiriendo una gran cantidad de energía cinética al objetivo y un aumento de presión (varios cientos de gigapascales) y temperatura (más de 1000°C), lo que incrementa la porosidad y permeabilidad en las rocas objetivo (Singleton *et al.*, 2011), y más cerca del punto de impacto, se produce el derretimiento de un gran volumen de rocas. El cráter comienza a formarse durante la etapa de excavación posterior cuando las interacciones entre las ondas de choque dirigidas hacia afuera y las ondas de rarefacción⁴⁷ dirigidas hacia abajo generan una cavidad transitoria para impactos pequeños (< 2-4 km en la Tierra) revestido con una mezcla de material fundido y rodeado por depósitos de eyección de impacto, pero en eventos de impactos más grandes, la cavidad transitoria es gravitacionalmente inestable (Kenkmann *et al.*, 2013), con un borde fallado, un pico central e igualmente rodeado de depósitos de eyección (**Figura 1. 55**), para finalmente modificarse por procesos como la tectónica de placas, erosión e intemperismo en la Tierra (Osinski *et al.*, 2020b).

⁴⁷ Ondas expansivas por el cual un cuerpo o sustancia se hace menos denso, siendo opuesto al fenómeno de compresión.

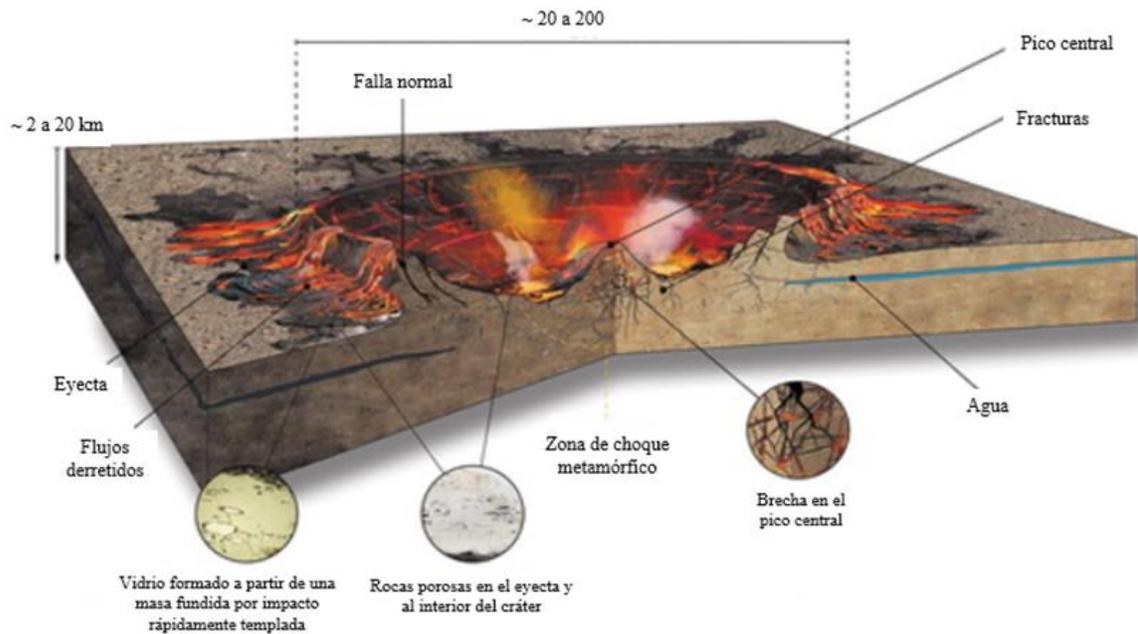


Figura 1. 55. Estructura de un cráter de impacto grande. Modificado de: (Osinski *et al.*, 2020b).

Una vez conformado el cráter, empieza la fase biológica térmica que se define como aquella durante la cual la anomalía térmica asociada con un cráter de impacto recientemente formado mantiene una actividad biológica que requiere condiciones más cálidas que las que estarían disponibles en esa área de no haber ocurrido el impacto, así, cuanto más energético sea el impacto, más calor entregado y mayor será la duración de cualquier fase térmica. Posteriormente, una vez que el área de impacto ha comenzado a enfriarse, puede ocurrir un proceso de invasión o colonización por parte de la biota circundante que depende en gran parte de las características geológicas del cráter de impacto como si se puede formar un lago (**Figura 1. 56**), en el cuál, para el caso del origen de la vida, este proceso pudo servir para acumular compuestos orgánicos y tener lugar una evolución química. Finalmente, en la última fase biológica de un cráter, éste comenzará a volverse similar a las regiones periféricas, por lo que una característica de esta fase es que la singularidad ecológica del sitio

del cráter tiende a perderse a medida que se pierde la distinción geológica (Cockell & Lee, 2002; Osinski *et al.*, 2020b).

Además, los cráteres de impacto pueden producir sistemas hidrotermales con una vida útil de 10^4 a 10^5 años para un cráter de 100 km de diámetro o 10^6 años para un cráter de 180 km como el de Chixculub. Sus principales fuentes de fluidos provendrían agua de mar y agua meteórica, así como que la composición química de estos fluidos dependería de la composición del suelo que recibió el impacto. Por lo general, los minerales Na-K dominan al principio de la vida útil del sistema hidrotermal y evolucionan a minerales de Ca-Mg en la última fase del enfriamiento, adquiriendo un pH alcalino (Colín-García *et al.*, 2016).

De esta forma, a pesar de los efectos destructivos de los impactos de asteroides y cometas, estos también pudieron haber sido de gran importancia para el origen de la vida, ya que pudieron servir como portadores de materia orgánica, una fuente de energía como la térmica que permitiría ciertas reacciones químicas y la formación de hábitats que no estarían presente antes del impacto, generándose tres principales tipos de hábitats: los sistemas hidrotermales, los hábitats endolíticos (dentro de fracturas rocosas, lo que protege de grandes cambios de temperatura, baja disponibilidad de agua y altos niveles de radiación UV) (Cockell & Lee, 2002; Walker & Pace, 2007) y los lagos de cráteres (**Figura 1. 56**), lo cual, también podría ocurrir en otros cuerpos del Universo (Osinski *et al.*, 2020b).

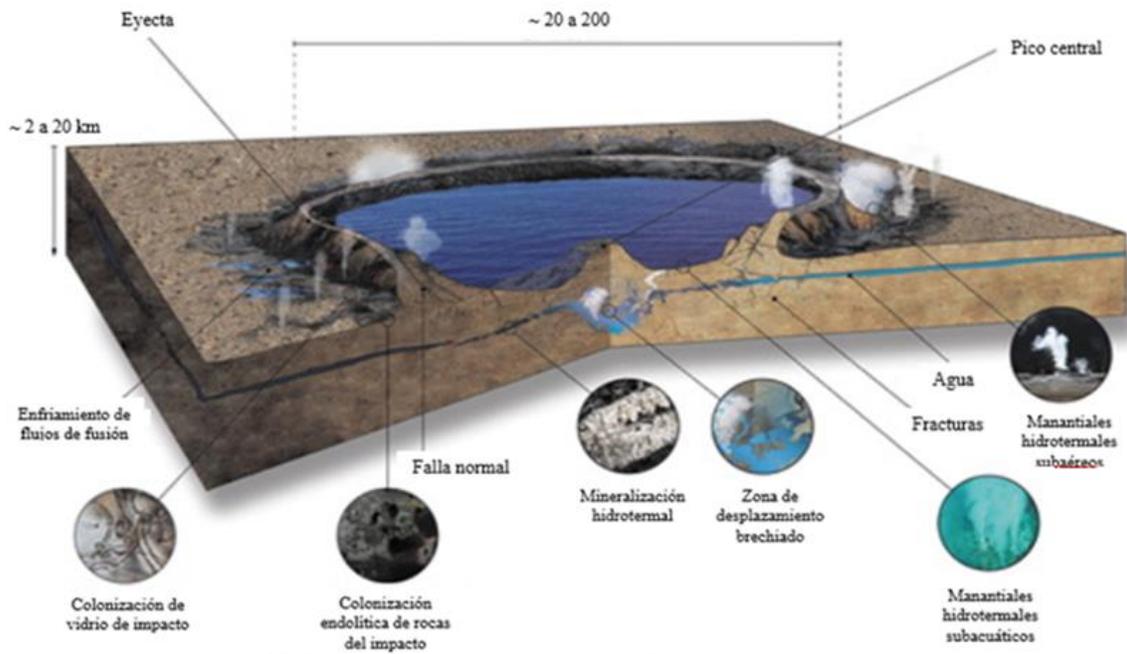


Figura 1. 56. Representación de un cráter de impacto complejo durante la fase hidrotermal. Si las condiciones lo permiten, se puede desarrollar un sistema hidrotermal y un lago de cráter, junto con varios otros hábitats como los endolíticos. Modificado de: (Osinski *et al.*, 2020b).

1. 6. 4. Manantiales hidrotermales

Los manantiales hidrotermales, descubiertos en 1977 son ambientes donde los fluidos calientes circulan debajo de la superficie de la Tierra, agua sobrecalentada rica en iones de metales de transición y sulfuro de hidrógeno (H_2S) pueden alcanzar la superficie como fuentes termales o respiraderos, teniendo dos componentes principales: una fuente de calor y una fase fluida. Además, la circulación de fluidos requiere fallas, fracturas y litologías permeables, por lo que suelen encontrarse en lugares volcánicamente activos, áreas donde las placas tectónicas se están separando (márgenes divergentes), cuencas oceánicas y puntos calientes, generando depósitos de rocas y minerales, entre los que se encuentra la hematita (Orgel, 1998; Colín-García *et al.*, 2016).

La composición de los fluidos depende de cuatro factores: 1) tipo de magma parental e historia de cristalización; 2) condiciones de presión y temperatura; 3) mezcla con aguas de otras fuentes; y 4) interacción con las rocas a su alrededor (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003).

Existen dos tipos de manantiales hidrotermales, las fumarolas negras y fumarolas blancas. Las fumarolas negras están asociadas a márgenes divergentes cercanos a dorsales oceánicas, por lo que debido a su proximidad a los magmas, el agua puede alcanzar temperaturas superiores a 400°C, tienen un pH ácido (2-5) y sus fluidos contienen concentraciones muy altas de metales como hierro, cobre, zinc y sulfuro de hidrógeno que al mezclarse con el agua de mar se produce un humo negro de sulfuros metálicos insolubles; mientras que las fumarolas blancas generalmente están alejadas de su fuente de calor, por lo que sus temperaturas son más bajas que las fumarolas negras, entre 40-75°C, pH alcalino (10-11) y sus fluidos son ricos en calcio, conformando depósitos ricos en sulfatos y carbonatos (Colín-García *et al.*, 2016).

Es así, como estos ambientes han tomado gran relevancia como posibles fuentes de compuestos orgánicos prebióticos (Orgel, 1998) y como fuentes de energía para el origen de la vida, siendo reconocidos como ambientes químicamente reactivos con las condiciones adecuadas para la síntesis prebiótica sostenida (Martin *et al.*, 2008).

Como se mencionó en el mundo de Fe-S (**sección 1. 1. 2**), Wächtershäuser propuso un escenario que podría encajar en este entorno (**Figura 1. 4**), ya que la reacción entre el FeS y el H₂S genera una reacción que produce FeS₂ e H₂, proporcionando la energía libre necesaria para reducir el CO₂ a moléculas que darían lugar al origen de la vida, afirmando que la vida se originó en la superficie de FeS como resultado de esta química, además de servir estas

superficies minerales como catalizadores (para el metabolismo) (Williams & Popper, 1990; Orgel, 1998), siendo este ciclo catalítico para la formación de FeS_2 y autocatalítico por sí mismo (Wächtershäuser, 1990).

De igual manera, en 1989 el geólogo inglés Michael Russell formuló una hipótesis, en la cual postula que la vida surgió en los manantiales hidrotermales que contenían H_2S y hierro lixiviado por los fluidos calientes de la primitiva corteza basáltica. Así, estas sustancias reaccionaban precipitando FeS en pequeños cristales que constituyen las chimeneas que se forman sobre los manantiales hidrotermales. De esta forma, Russell propone que los poros dentro de la espuma de sulfuros de hierro que forma las chimeneas sirvieron como protectores, lo que favoreció el desarrollo de membranas, reteniendo las moléculas orgánicas sintetizadas a gran profundidad debido a las altas temperaturas de las rocas magmáticas (**Figura 1. 57**). Con el tiempo, la alta concentración de material orgánico favorecería la organización de moléculas más complejas hasta generar el ARN (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003).

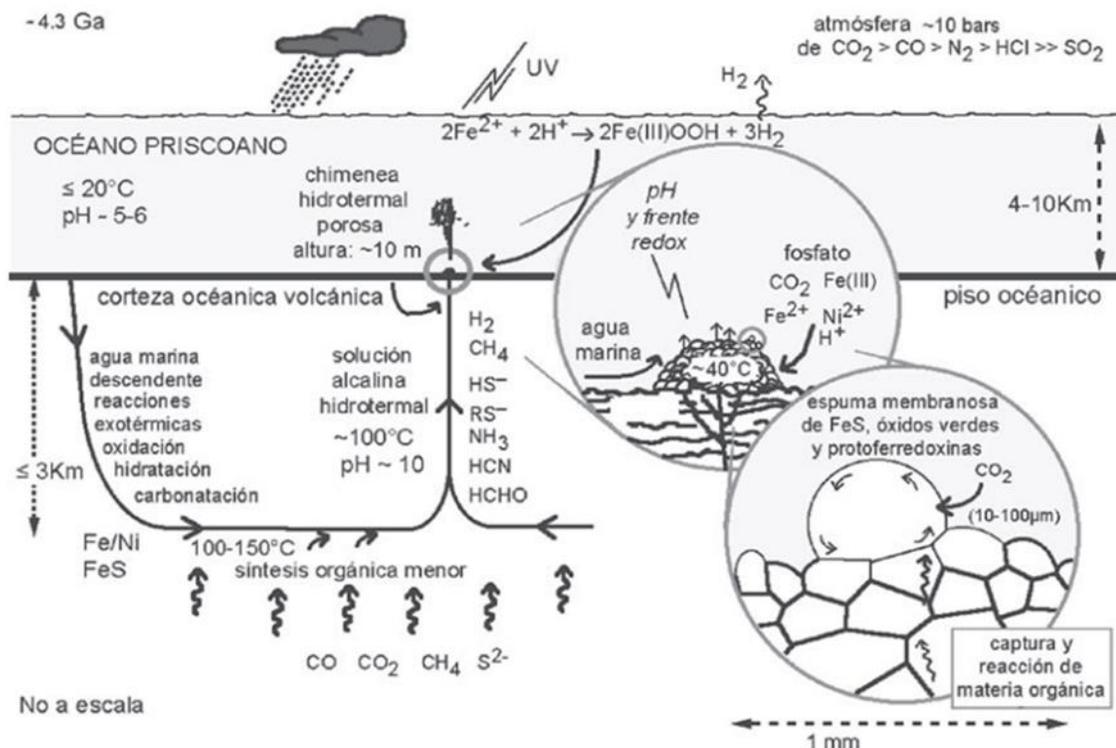


Figura 1. 57. Diagrama en el que se muestra la hipótesis de Russell sobre el origen de la vida en un manantial hidrotermal, en donde está presente una celda de circulación de agua por convección dentro del sustrato oceánico, la cual se genera cuando el agua marina fría desciende hasta llegar a una fuente magmática de calor donde se calienta, con lo que adquiere el poder de lixiviar las rocas del piso oceánico llevando en disolución a la superficie del mismo los componentes que precipitan como sulfuros metálicos en cuyos poros se acumulan componentes orgánicos, en condiciones favorables para su evolución hasta la formación de los primeros organismos. Tomado de: (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003).

De esta manera, con el descubrimiento de los manantiales hidrotermales cambió la historia en que vemos la secuencia geológica, geoquímica y ecológica de la Tierra, debido a que podrían haber sido fuentes importantes de muchos compuestos orgánicos. Se ha propuesto que los manantiales hidrotermales de aguas profundas son una vista de la Tierra primigenia, ya que estos sistemas existieron tan pronto como el agua líquida se acumuló en la Tierra hace más de 4,200 Ma, siendo posible que los microorganismos de los manantiales hidrotermales actuales alberguen características fisiológicas relictas⁴⁸ que se asemejan a los

⁴⁸ Remanentes supervivientes de asociaciones biológicas, o a especies vivas que están aisladas en una zona restringida de su antigua área de distribución.

primeros ecosistemas microbianos de la Tierra y los procesos geoquímicos de reducción de carbono podrían representar el mismo tipo de química liberadora de energía que dio lugar a las primeras vías bioquímicas (Martin *et al.*, 2008).

Siendo así, como la importancia de los manantiales hidrotermales submarinos para los estudios relacionados con el origen de la vida radica en: (1) proporcionar agua caliente desde ambientes poco profundos a superficiales; (2) los fluidos de afloramiento interactúan con el agua de mar, proporcionan nutrientes, son agentes de desequilibrio químico, lo que potencialmente permite la síntesis de compuestos orgánicos; (3) producen una rápida cristalización de carbonatos y silicatos a bajas temperaturas, lo que aumenta el potencial para preservar organismos microbianos como fósiles y sus firmas químicas; (4) las formas más antiguas de vida terrestre podrían haber sido autótrofos-termófilos; (5) podrían ser el refugio o el ambiente extremo de los primeros organismos termófilos que aparecieron en la Tierra; y (6) estas estructuras pudieron o podrían estar presentes en otros lugares del Sistema Solar tales como Marte, Europa, Encélado y en la historia temprana de los asteroides externos cercanos a Júpiter, los cuales se consideran cercanos a las condritas carbonosas (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003; Pope *et al.*, 2006; Colín-García *et al.*, 2016).

1. 6. 5. Volcanes

Las primeras islas volcánicas “puntos calientes⁴⁹” en la Tierra primigenia pudieron ser áreas que sobresalieron sobre el nivel del mar, ya que el magmatismo de puntos calientes no requiere la presencia de tectónica de placas, la cual no estaba presente durante las primeras etapas de evolución de la Tierra, por lo que estas islas volcánicas de puntos calientes, con los

⁴⁹ Son conductos relativamente inmóviles, que comunican la superficie terrestre con el manto (2,900 km) y en los cuales ocurre un movimiento vertical del magma.

rayos volcánicos asociados a sus erupciones, y estanques o lagos cálidos a los costados de los volcanes, parecen ser áreas plausibles para la química prebiótica (Bada & Korenaga, 2018b).

Así, los paisajes volcánicos de la Tierra durante el Hadeano (4,000 Ma) se verían como abundantes campos volcánicos e hidrotermales con múltiples sistemas de aguas termales reabastecidos por la precipitación que se evapora del océano circundante y pH ácido (2-5). El agua destilada se filtraría en rocas calientes y luego circularía de regreso a la superficie como manantiales y géiseres, proporcionando fuentes de calor y energía química para impulsar reacciones de polimerización (como proteínas y ácidos nucleicos) en solutos orgánicos concentrados que se forman en superficies minerales durante ciclos repetidos de humectación y secado, siendo sitios prebióticos que soportarían el ensamblaje de protocélulas (Damer & Deamer, 2020).

Las lagos o estanques en la Tierra primigenia tuvieron acceso a múltiples fuentes potenciales de compuestos orgánicos biológicamente relevantes. Tres de estas fuentes incluyen: caídas extraterrestres en forma de asteroides, cometas y partículas de polvo interplanetario (como heterociclos, aminoácidos, primeros azúcares y purinas) (Ehrenfreund & Sephton, 2006; Parker *et al.*, 2011); síntesis atmosférica de compuestos como CH_2O y HCN que reaccionan para producir aminoácidos, nucleobases y azúcares (Parker *et al.*, 2011; Bada & Korenaga, 2018a) y síntesis geoquímica de compuestos orgánicos a medida que los gases volcánicos pasan a través de minerales calientes (Cody *et al.*, 2000) y en este caso, debido a que el CO_2 y el dióxido de azufre (SO_2) son componentes principales de los gases volcánicos y son ácidos débiles cuando se disocian en agua, el agua circundante de

estos estanques de agua cercano a los volcanes son moderadamente ácidas con un pH que varía de 2 a 5 (Damer & Deamer, 2020).

Los ciclos impulsados por energía son fundamentales para la capacidad de la vida en un estado lejos del equilibrio. Así, los estanques que se forman cerca a los volcanes están sujetos a una gran variedad de ciclos ambientales. Por ejemplo, si se agregan una mezcla de anfipático⁵⁰ como ácidos monocarboxílicos que simulan los liberados por las meteoritas a estas charcas de aguas termales, se forman compartimientos microscópicos rodeados por membranas (Deamer *et al.*, 2006; Milshteyn *et al.*, 2018). Estos se mezclarían con otros solutos orgánicos, como aminoácidos y nucleobases liberados por lluvia meteorítica o sintetizados por procesos geoquímicos. Estando estos monómeros involucrados en una variedad de reacciones químicas que aumentan su complejidad química (Damer & Deamer, 2020).

Es así, cómo las protocélulas pueden formarse y responder a ciclos de deshidratación seguidos de rehidratación en charcas cercanas a volcanes de la siguiente manera (**Figura 1. 58**): 1) los polímeros se sintetizan por deshidratación en láminas lipídicas; 2) los polímeros se encapsulan dentro de protocélulas; 3) durante la inmersión en agua, los polímeros se prueban para determinar su capacidad para estabilizar sus membranas; 4) los compartimientos de protocélulas que sobreviven a la inmersión se suministran a un agregado de gel a medida que la charca se seca; 5) se permite la interacción protocélula a protocélula (Chen *et al.*, 2004; Adamala & Szostak, 2013), además de que la fase de gel soporta gradientes de concentración mayores durante el secado, lo que también promovería la aparición de ciclos metabólicos

⁵⁰ Moléculas que poseen una parte que es afín a compuestos polares (agua) y otra parte afín a los compuestos no polares (lípidos).

autocatalíticos (Hordijk *et al.*, 2019); (6) finalmente, las protocélulas se fusionan depositándose en laminillas (Damer & Deamer, 2020).

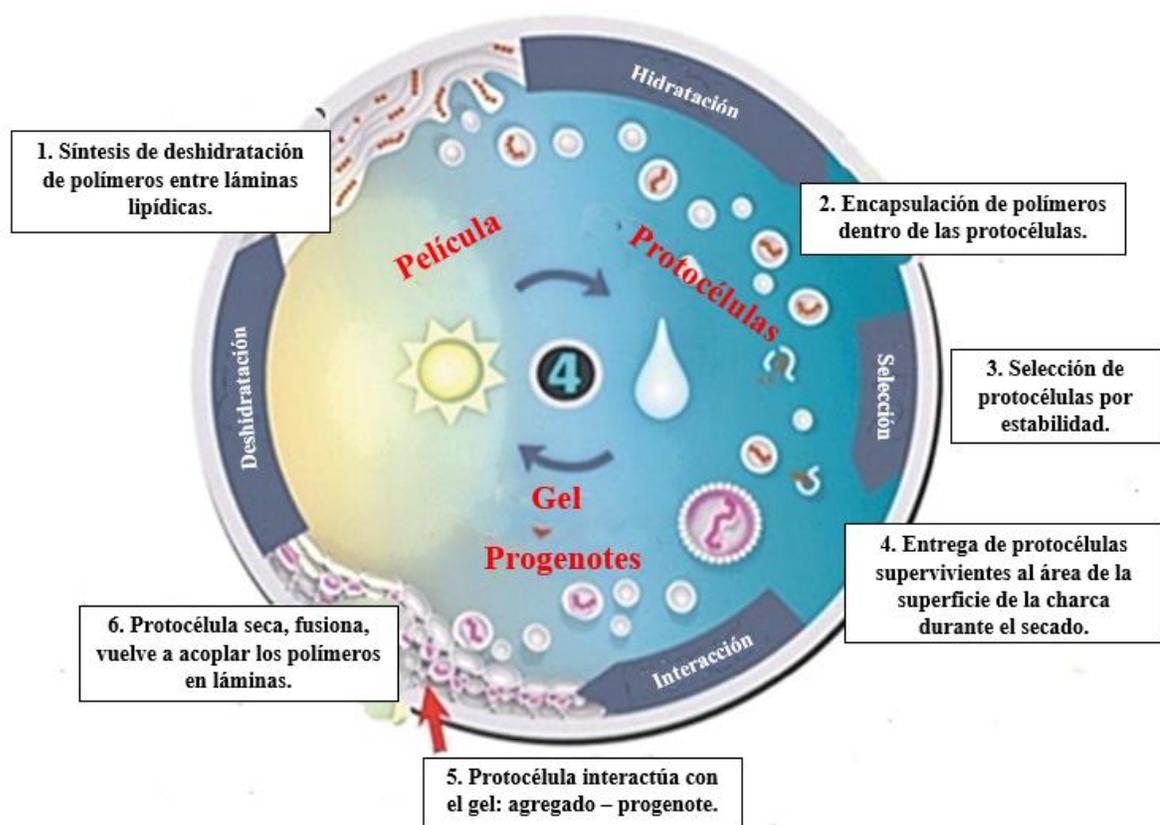


Figura 1. 58. Escenario del ciclo de hidratación-deshidratación que muestra cómo las membranas y los polímeros pueden autoensamblarse y evolucionar impulsados por las condiciones volcánicas o hidrotermales fluctuantes en la Tierra primigenia. Nota: Progenote se refiere a un tipo primitivo de organismo vivo precelular, que teóricamente precedió a las células procariontes. Modificado de: (Damer & Deamer, 2020).

De esta forma, en los paisajes volcánicos en charcas de aguas termales se proponen siete etapas que pueden conducir al origen de las primeras comunidades microbiana en la Tierra primigenia (**Figura 1. 59**):

1) Síntesis, donde el material orgánico es entregado a la superficie de la Tierra por asteroides y cometas, así como por la fotoquímica atmosférica y la geoquímica volcánica (Parker *et al.*, 2011; Wu & Sutherland, 2019).

2) Acumulación, ya que, si estos compuestos orgánicos se acumulan en masas de tierra volcánica, se acumularían en minerales y en las charcas formadas alrededor de los volcanes.

3) Concentración, algunos compuestos como los anfifílicos se pueden encapsular y debido a que las charcas están interconectadas, su química sería compleja variando ampliamente por aspectos como la temperatura y el pH, resultando en que los productos formados en una charca pueden mezclarse con diferentes compuestos formados en charcas vecinas (Van Kranendonk *et al.*, 2021), por lo que el procesamiento químico no está limitado.

4) Ciclo de hidratación-deshidratación en las charcas hidrotermales como resultado de la precipitación y los niveles de agua fluctuantes impulsados por fuentes termales y géiseres activos.

5) Distribución entre las charcas de aguas termales interconectadas en paisajes volcánicos, lo que es muy importante, ya que cualquier hipótesis sobre el origen de la vida debe proponer un camino de distribución porque si no ocurre esto, los ciclos no continuarían evolucionando y adaptándose a nuevos ambientes.

6) Adaptación de las colonias microbianas que se desarrollarían comienzan a adaptarse al entorno que los rodea intercambiando compuestos orgánicos.

7) Colonización, en esta etapa, la vida accedería no solo a los ambientes acuosos de la Tierra, sino también a los márgenes marinos de las masas de tierra volcánica y, más tarde, al océano (Damer & Deamer, 2020).

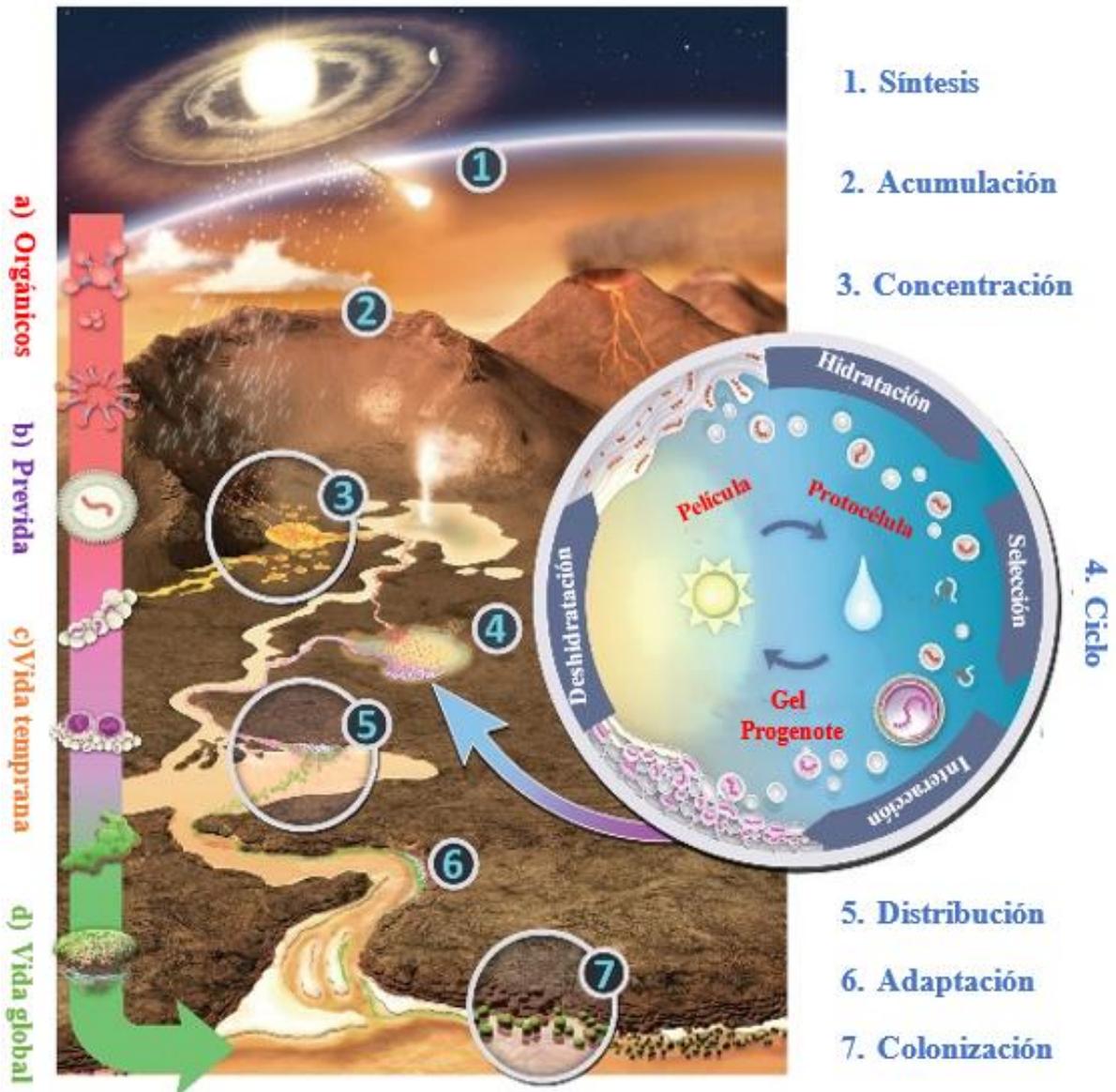


Figura 1. 59. Posible evolución que pudo haber seguido el surgimiento de la vida en charcas volcánicas. Modificado de: (Damer & Deamer, 2020).

CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2. Justificación

Después de realizar una amplia revisión bibliográfica, en la que se muestra que son muchos los aspectos que deben ser considerados en estudios enfocados en los procesos prebióticos (terrestres y extraterrestres), se entiende que estos estudios deben tener en cuenta: (1) la síntesis y estabilidad de materia orgánica de importancia biológica; (2) un sitio geológico adecuado en donde pudieron llevarse a cabo estos procesos; (3) y una fuente de energía que pudiera provocar cambios en la materia de importancia prebiótica. Por lo que, se desea contribuir, en medida de lo posible, con la hipótesis que propone el importante papel que probablemente tuvieron los minerales en la síntesis y estabilidad de la materia orgánica de importancia biológica, ya que posiblemente en esos procesos prebióticos en los que interactuaron los minerales con la materia orgánica pudieron ayudar a que la materia orgánica adquiriera la complejidad necesaria que dio origen a los primeros organismos que habitaron nuestro planeta. Por otro lado, tal vez estos procesos podrían no haber sido exclusivos en la Tierra, si no también podrían haberse llevado a cabo en otros sitios del Sistema Solar o del Universo, por lo que tal vez esa materia orgánica podría haber sido acarreada a la Tierra a través de cuerpos extraterrestres, contribuyendo así en el inventario de moléculas de importancia biológica en la Tierra para posteriormente organizarse y lograr así la complejidad requerida por los organismos vivos. Es por ello, que en este trabajo se planteó estudiar la interacción del aminoácido de L-alanina con la forma mineral del óxido férrico “hematita” bajo condiciones fisicoquímicas que pudieron estar presentes en ambientes primigenios y/o extraterrestres.

2. 1. Hipótesis

- Debido a las propiedades catalíticas atribuidas al hierro presente en la hematita, existirá una interacción entre este mineral y la L-alanina (ambos presumiblemente presentes en la Tierra primigenia y en otros cuerpos extraterrestres) que pudo ser relevante en reacciones de química prebiótica, la cual, se verá afectada por el tiempo de interacción, los cambios de carga generadas a los distintos valores de pH y la estabilidad del Fe^{3+} en presencia o ausencia de oxígeno.

2. 2. Objetivo general

- ❖ Estudiar el mecanismo de interacción de la L-alanina y la hematita en condiciones probables en un ambiente primigenio terrestre y/o extraterrestre.

2. 3. Objetivos particulares

- Estudiar la interacción orgánico-inorgánico entre la L-alanina y la hematita a diferentes valores de pH (2, 6 y 9) en presencia y ausencia de O_2 .
- Proponer el mecanismo de superficie involucrado.

3. Materiales, reactivos, instrumentación analítica y desarrollo experimental

En este capítulo se describen los materiales, reactivos e instrumentos analíticos utilizados para llevar a cabo los experimentos planteados más adelante, lo cual se resume en el diagrama de la (Figura 3. 6).

3. 1. Materiales

Debido a que una de las expectativas de este trabajo es realizar experimentos en los que se someta el sistema inorgánico-orgánico en estudio a una fuente de radiación ionizante, todo el material de vidrio fue tratado como se recomienda en Draganić y Draganić, 1971. El material de vidrio debe tratarse de forma no convencional debido a que las impurezas orgánicas pueden competir con las especies reactivas durante la irradiación de las muestras, obteniendo resultados falsos. Este tratamiento consiste en someter a un proceso de lavado el material de vidrio con una mezcla caliente de ácido nítrico y ácido sulfúrico (H_2SO_4) en una concentración 1:3 v/v, durante 30 minutos; después se enjuaga con exceso de agua para eliminar el ácido; y, por último, se somete a un proceso de horneado en una mufla a 300°C durante 12 horas.

Para moler la hematita que se empleó en los experimentos de este trabajo se utilizó un mortero de ágata, mientras que para seleccionar el tamaño del sólido se empleó un juego de tamices de la marca Fisher Scientific Company.

Los tubos de centrifugación que se utilizaron son de la marca Beckman[®] de 50 mL y fueron sometidos a una limpieza ácida (HCl a 0.5 mol L⁻¹) durante 24 horas, enjuagándolos y secándolos completamente con ayuda de una bomba de aire.

La medición de los volúmenes para los distintos líquidos utilizados se realizó con ayuda de micropipetas de la marca Thermo Fisher Scientific.

Para lograr los objetivos de este trabajo el sistema en estudio debe ser analizado por diferentes técnicas analíticas, descritas más adelante, en las cuáles fue muy importante tener el sistema en estudio separado en sobrenadante y sedimento, por lo que la técnica de centrifugación fue fundamental. Asimismo, los sobrenadantes se pasaron a través de microfiltros de 0.2 y 0.8 μm de la marca Sartorius Minisart[®] para eliminar cualquier impureza que pudiera interferir en los análisis.

3. 2. Reactivos

El agua que se utilizó para la preparación de todas las muestras en este trabajo es desionizada (Sistema de agua ultrapura Milli-Q Plus Millipore[®]) y tri-distilada. Esta última se obtuvo partiendo de agua bidestilada comercial y haciéndola pasar por dos medios distintos, uno que contiene 1 g de permanganato de potasio (KMnO₄) y 1 g de hidróxido de sodio (NaOH) por cada litro de agua; y el otro sistema que contiene 0.5 mL de H₂SO₄ y 1 g de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) por litro de agua. Por último, se realiza una tercera destilación, pero ahora sin agregar ningún reactivo. Los matraces están conectados para evitar riesgo de contaminación. Con este procedimiento se oxidan los compuestos orgánicos presentes (Draganić & Draganić, 1971).

La L-alanina ($C_3H_7NO_2$) que se empleó tiene un 99% de pureza y es de la marca Aldrich®. La concentración de las disoluciones de L-alanina con las que se trabajó está en el orden de 10^{-3} mol L^{-1} a 10^{-5} mol L^{-1} .

El mineral del óxido férrico “hematita” utilizado en este trabajo es originario de España, y se obtuvo del taller de mineralogía y petrología del departamento de física de la Facultad de Ciencias de la UNAM (**Figura 3. 1**).



Figura 3. 1. Mineral de hematita utilizado en los experimentos.

Antes de comenzar cualquier experimento, el mineral fue triturado y se lavó mediante un baño ácido-base, para eso se utilizó hidróxido de potasio (KOH) y ácido nítrico de la marca J. T. Baker™ y Merck, respectivamente.

Para realizar experimentos de adsorción y entender el mecanismo de interacción entre el mineral y la L-alanina fue necesario ajustar el pH a diferentes valores. El ajuste a pH 2 se realizó con CH_2O_2 de la marca Aldrich®, mientras que para alcanzar el pH 9 se utilizó hidróxido de amonio (NH_4OH) marca J. T. Baker™.

Asimismo, para entender el papel del hierro (presente en el mineral) en el mecanismo de adsorción, se realizaron experimentos en los que se pusieron en contacto cloruros de hierro y L-alanina, para eso se utilizó cloruro de hierro (II) tetrahidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) de la marca Fermont y cloruro de hierro (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) de la marca J. T. Baker™.

3. 3. Análisis químico

Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de los analitos, se escogió la técnica analítica a utilizar. En este trabajo se analizaron analitos en disolución acuosa (sobrenadante) y en estado sólido (sedimento). Por lo anterior, se describen los instrumentos analíticos utilizados en este trabajo.

3. 3. 1. Análisis de los analitos en disolución acuosa

Para el monitoreo del pH de las mezclas obtenidas cuando se mezcló la hematita con la L-alanina se utilizaron papeles indicadores de pH de la marca Whatman™ tipo CF con un intervalo de pH 0-14.

Las mezclas del mineral con la disolución de L-alanina fueron homogeneizadas con ayuda de un vortex de la marca Cole-Parmer Touch Mixer, modelo 4721-20.

Para favorecer la interacción entre la hematita y la disolución de la L-alanina a diferentes intervalos de tiempo, los tubos se colocaron sobre una plancha de agitación 3D marca Lab-Line.

La centrífuga utilizada para separar los sedimentos del sobrenadante es de la marca Beckman Coulter y modelo Allegra 64 R (**Figura 3. 2**).



Figura 3. 2. Centrífuga utilizada para la decantación del sólido y obtener el sobrenadante.

Para analizar el remanente de la L-alanina después de realizarse los experimentos de adsorción, se llevaron a cabo análisis de cromatografía de líquidos de alta eficiencia-espectrometría de masas (HPLC-MS) en un cromatógrafo de la marca Waters® spray ESI con detector SQ una columna C18 de la marca Waters® modelo Xbridge de 35 μm 3.0x100 mm y bomba de la marca Waters modelo 515® (**Figura 3. 3**). Se empleó una fase móvil compuesta por agua-metanol (80:20) de grado HPLC de la marca Honeywell Burdick y Jacson®. Se inyectó 20 μL de muestra por inyección a través de un Loop.



Figura 3. 3. Cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia-espectrometría de masas (HPLC-MS).

Para identificar los productos generados después de la interacción entre la L-alanina y la hematita, se utilizó cromatografía de gases-masas (GC-MS). El instrumento empleado es un cromatógrafo modelo 6850 Agilent Technologies® equipado con una columna capilar de la marca HP™ modelo 19091S-433E de 30 m de longitud y acoplado a un detector de la marca Agilent Technologies® modelo 5975C VL MSD “Triple-Axis”. Se utilizó helio como gas acarreador. Se inyectó 1 μL de muestra por inyección. (**Figura 3. 4**).



Figura 3. 4. Cromatógrafo de gases-masas (GC-MS).

3. 3. 2. Análisis de los analitos en estado sólido

Todos los sólidos, incluso los sedimentos secos obtenidos después de los procesos de adsorción fueron analizados por espectroscopía infrarroja, utilizando un Espectrómetro de Infrarrojo de la marca Perkin Elmer[®] modelo FT-IR Spectrophotometer Spectrum 100 (**Figura 3. 5**) que cuenta con un accesorio de ATR (Attenuated Total Reflection) y un portamuestras de seleniuro de zinc (ZnSe). Los espectros de absorción infrarroja se registraron en el intervalo de $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ y 16 barridos por muestra.



Figura 3. 5. Espectrómetro de Infrarrojo (FT-IR-ATR).

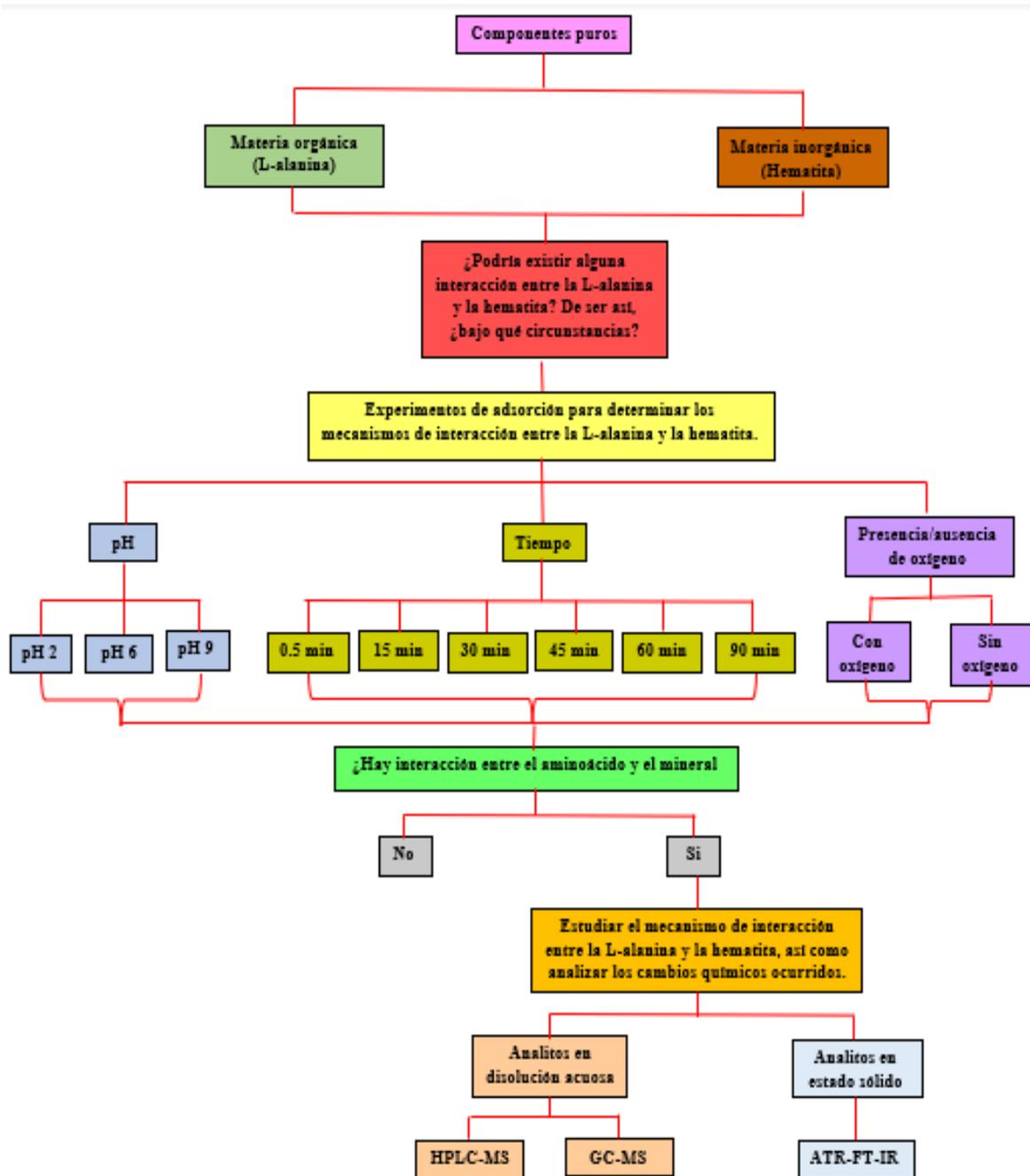


Figura 3. 6. Diagrama en el cual se representa las estrategias experimentales utilizadas para determinar una posible interacción entre la L-alanina y la hematita bajo diferentes condiciones.

3. 4. Desarrollo experimental

El sistema de estudio está conformado por una superficie sólida (hematita) y por materia orgánica (L-alanina) adsorbida a diferentes valores de pH (2, 6 y 9). La descripción de la preparación de cada componente del sistema se menciona a continuación:

3. 4. 1. Preparación de las muestras

3. 4. 1. 1. Lavado del mineral

La hematita se trituró y fue tamizada hasta obtener un tamaño de grano de 0.125 mm, esto con el objetivo de alcanzar la mayor superficie de contacto posible en los experimentos de adsorción para lograr una buena interacción entre la disolución acuosa y la superficie. Posteriormente, el mineral fue sometido a un lavado para eliminar impurezas. Este proceso consiste en someter primero el mineral a un baño básico y después a un baño ácido. El procedimiento es el siguiente:

Se agregan 10 mL de disolución de hidróxido de potasio (KOH al 3%) a cada gramo de mineral. Se coloca la mezcla en agitación durante 30 minutos y después de ese tiempo se decanta, el sobrenadante se retira y al sólido se le agrega abundante agua desionizada para volver a colocar la mezcla en agitación durante otros 30 minutos, esto con el objetivo de retirar el exceso de la disolución alcalina. Se decanta la mezcla y el sobrenadante se retira. Por último, con el sólido se repite el procedimiento anterior, pero ahora con un baño ácido, utilizando una disolución de ácido nítrico (HNO_3 al 3%) y enjuagando con agua destilada para finalmente dejar secar el mineral a temperatura ambiente.

3. 4. 1. 2. Curvas de calibración de la alanina por HPLC-MS

Para determinar la concentración de alanina óptima en los experimentos de adsorción de alanina en hematita, se realizaron curvas de calibración por HPLC-MS utilizando diferentes concentraciones de alanina, las cuales iban desde $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y tres diferentes valores de pH (2, 6 y 9).

Las curvas de calibración fueron obtenidas después de realizar cinco inyecciones para cada una de las concentraciones de L-alanina. Obteniendo así el coeficiente de correlación lineal (R^2) y el tiempo de retención (t_r) promedio para cada concentración.

3. 4. 1. 3. Adsorción de alanina en hematita con y sin O_2

Para estudiar la interacción de la L-alanina con la hematita se realizaron experimentos a diferentes valores de pH. A pH 2, ajustando el valor con CH_2O_2 ; pH 6, siendo este el valor natural de la disolución; y pH 9, ajustando el valor con NH_4OH . Además, los experimentos se realizaron con presencia y ausencia de O_2 . A continuación, se describe el desarrollo experimental.

a) Presencia de oxígeno:

En seis tubos de centrifuga se colocaron ~500 mg del mineral de hematita previamente lavada y 15 mL de L-alanina con una concentración de $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a cada tubo.

Posteriormente se ajustó el pH; para alcanzar un pH 2, se agregaron 10 μL de CH_2O_2 a cada tubo, para obtener el pH de 6, no fue necesario ajustarlo, ya que como se mencionó, este era el pH natural de la disolución, mientras que para lograr un pH 9 se añadieron 15 μL de NaOH.

Después, cada tubo se agitó por 30 segundos en un vortex para obtener una mezcla homogénea y una vez hecho esto, se colocaron en la plancha de agitación 3D a diferentes tiempos, para el primer tubo fueron 15 minutos, el segundo 30 minutos, el tercero 45 minutos, el cuarto 60 minutos, el quinto 90 minutos y el sexto 120 minutos. Finalmente, los seis tubos se centrifugaron durante 30 minutos a 20,000 revoluciones por minuto (r.p.m).

Una vez que se centrifugaron los tubos, el sobrenadante fue decantado y filtrado con un acrodisco de 0.8 μm para su posterior análisis por HPLC-MS, mientras que el sólido se dejó secar a temperatura ambiente y fue analizado por espectroscopía IR.

b) Ausencia de oxígeno:

Para el caso de los experimentos en ausencia de oxígeno, una vez que se alcanzaban los valores de pH deseados, los tubos se saturaron con nitrógeno durante 3 minutos y se sellaron perfectamente, esto con el objetivo de eliminar compuestos que pudieran interferir con el experimento y los posteriores análisis. Después de este procedimiento, el desarrollo experimental fue similar al descrito anteriormente para los experimentos con presencia de O_2 .

Por último, es importante mencionar que, además de los seis tubos en estudio (con y sin oxígeno), se utilizó un séptimo tubo que sirvió como blanco. A este tubo se le agregaron las mismas cantidades de mineral y disolución de L-alanina y fueron tratados del mismo modo a excepción de que no se colocó en la plancha de agitación 3D, por lo que no tuvo tiempo de agitación, siendo este de cero.

3. 4. 2. Experimentos con cloruros de hierro

Para determinar el papel que jugó el estado de oxidación del hierro (Fe^{2+} y el Fe^{3+}) en los procesos de adsorción de L-alanina en hematita, se realizaron los mismos experimentos de adsorción de L-alanina ($3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), pero utilizando cloruro de hierro (II) - (FeCl_2) y cloruro de hierro (III) - (FeCl_3) en lugar de hematita. Para ello, en tres tubos de centrífuga se añadieron 163 mg de FeCl_2 y 149 mg de FeCl_3 en cada tubo. Estas cantidades se utilizaron para que las disoluciones fueran equimolares en Fe^{2+} y Fe^{3+} y a su vez equivalentes a los moles presentes en 100 mg de hematita (óxido férrico).

Posteriormente, se agregaron 3 mL de la disolución de L-alanina a cada tubo y se agitaron por 30 segundos en el vortex para obtener una mezcla homogénea, Al medir el pH después de este proceso se observó que, para ambos cloruros de hierro, su valor disminuía a 1. A continuación, los tubos se pusieron en la plancha de agitación 3D con los siguientes tiempos de agitación (15, 30 y 60 min) y una vez cumplido el tiempo, se colocaron en la centrífuga a 20,000 r.p.m durante 30 minutos.

Finalmente, se decantó el sobrenadante y este se pasó a través de un acrodisco de 0.2 μm para poder ser analizado por HPLC-MS y GC-MS.

4. Resultados experimentales

A continuación, se presentan los resultados previos y posteriores al análisis de la interacción entre L-alanina con la hematita bajo las condiciones descritas anteriormente.

4. 1. Caracterización del mineral

El óxido de hierro empleado fue caracterizado por la técnica de espectroscopía infrarroja (ATR-FT-IR).

4. 1. 1. Espectroscopía infrarroja (ATR-FT-IR)

En la (Figura 4. 1) se muestra el espectro de infrarrojo de la hematita, las dos bandas que aparecen en la región de los $650-1,000\text{ cm}^{-1}$ corresponden al modo vibratorio de estiramiento metal-oxígeno y a la vibración de flexión de unión del Fe-O ($\sim 1,039\text{ cm}^{-1}$) de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mientras que las bandas en $1,384\text{ cm}^{-1}$ y $1,654\text{ cm}^{-1}$ se asigna al modo de flexión de las moléculas de agua, así como que la banda ancha entre los $3,100-3,600\text{ cm}^{-1}$ se debe a los modos vibraciones de estiramiento de unión O-H por agua adsorbida (Adegoke *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2017).

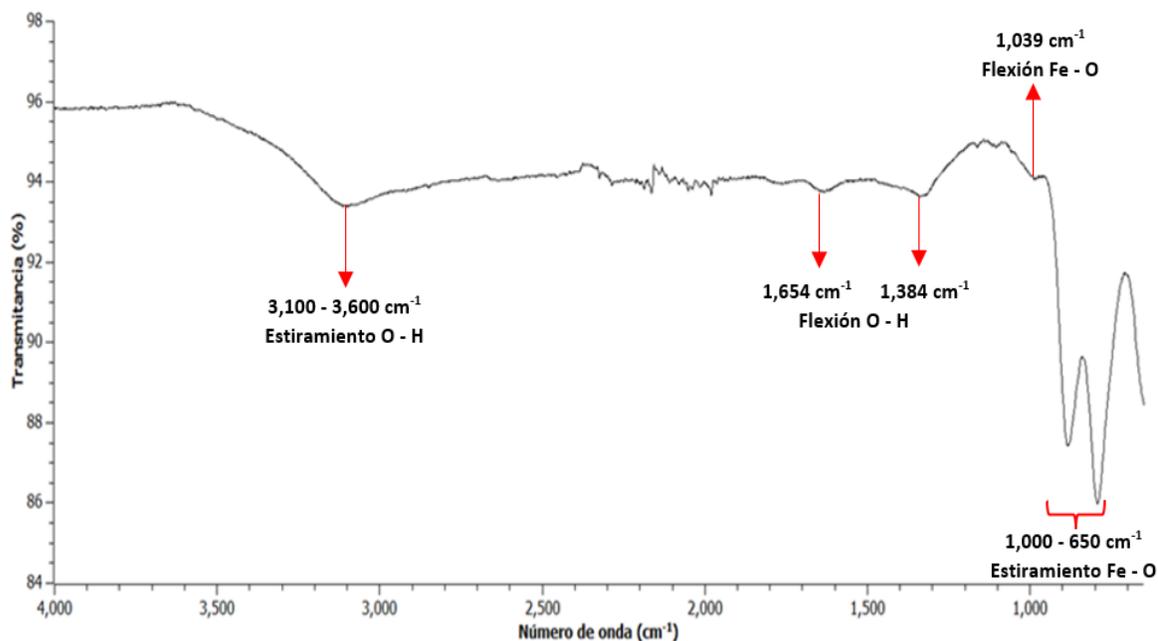


Figura 4. 1. Espectro infrarrojo del mineral de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

4. 2. Curvas de calibración por HPLC-MS

Para conocer la concentración de la L-alanina en donde la respuesta por HPLC-MS fuera la óptima y asegurar que con esta técnica se pudiera monitorear la cantidad de L-alanina que no fue adsorbida y que quedó como remanente (%) en los experimentos llevados a cabo, fue necesario realizar curvas de calibración de diferentes concentraciones de L-alanina a los tres diferentes valores de pH en los que se realizaron los experimentos de adsorción de L-alanina en hematita. La respuesta obtenida por HPLC-MS es dependiente de varios factores, entre ellos: la concentración y pH del analito en estudio; del flujo con el que se use la bomba del instrumento analítico, etcétera. Una traza total de iones típico de este trabajo se muestra en la (Figura 4. 2).

Debido a estas curvas de calibración obtenidas a los distintos valores de pH, se decidió que la concentración de L-alanina con la que se trabajaría en los experimentos realizados en este trabajo sería de 1×10^{-3} mol L⁻¹ debido a que esta concentración nos permitiría seguir fácilmente la cantidad de aminoácido que quedó como remanente en el sobrenadante en los tres distintos valores de pH analizados en este estudio.

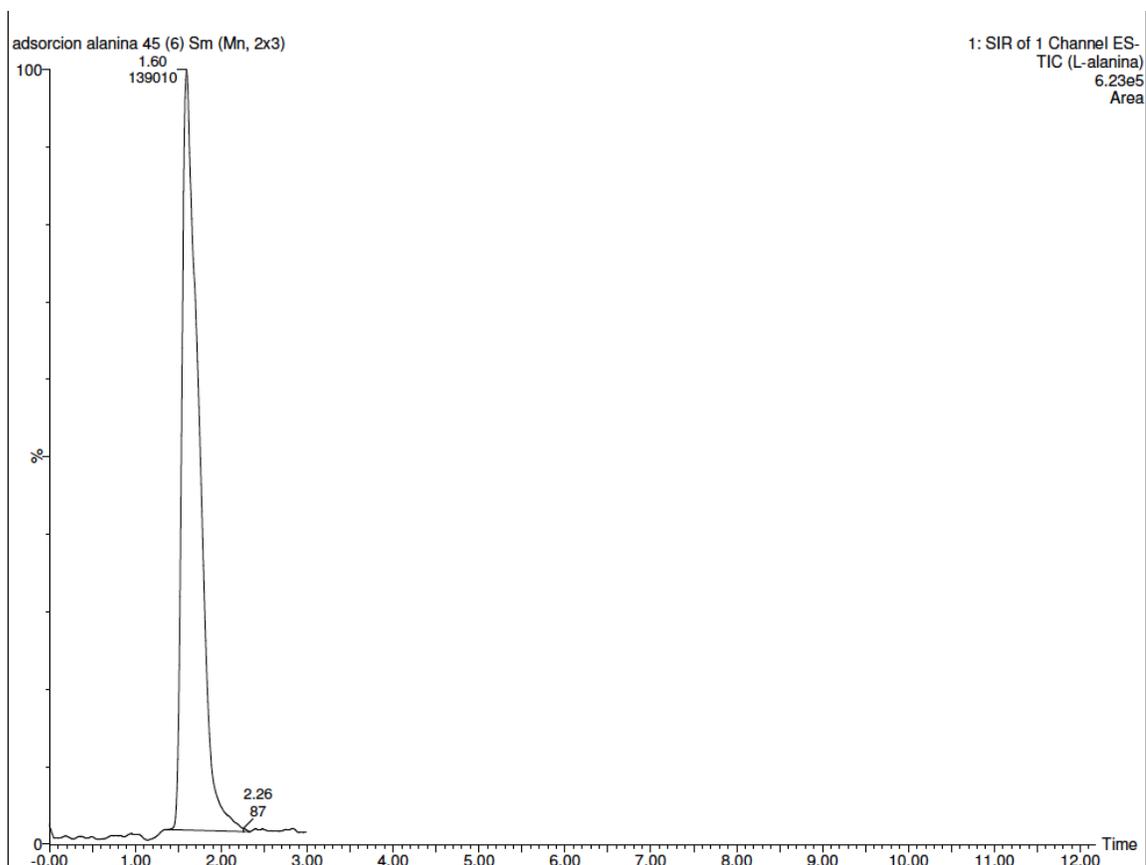


Figura 4. 2. Traza total de iones obtenido después de inyectar 20 μ L de una muestra después de realizar un experimento de adsorción a pH 2 con oxígeno.

4. 2. 1. pH 2

Las concentraciones de L-alanina con las que se trabajaron a este valor de pH son las siguientes: 5×10^{-3} mol L⁻¹, 4×10^{-3} mol L⁻¹, 3×10^{-3} mol L⁻¹, 2.5×10^{-3} mol L⁻¹, 2×10^{-3} mol L⁻¹, 1.5×10^{-3} mol L⁻¹, 1×10^{-3} mol L⁻¹ y 5×10^{-4} mol L⁻¹. El tiempo de retención (tr) promedio de la

L-alanina es de 1.6 minutos, utilizando un flujo de 0.3 mL/min. Los promedios del área bajo la curva que se obtienen del cromatograma se muestran en la (Tabla 4. 1), con los cuales se realizó un gráfico que presenta un $R^2 = 0.9852$ (Figura 4. 3).

Tabla 4. 1. Resultados empleados para realizar la curva de calibración de L-alanina a pH 2. En la tabla se muestra la concentración de L-alanina utilizada y el promedio del área bajo la curva después de realizar cinco inyecciones por cada valor de concentración.

Concentración (mol L ⁻¹)	Promedio del área bajo la curva
5×10^{-3}	3624714
4×10^{-3}	3571106.6
3×10^{-3}	3234887.83
2.5×10^{-3}	3024084.8
2×10^{-3}	2258917.8
1.5×10^{-4}	1906523.4
1×10^{-3}	1272280.5
5×10^{-3}	663089.4

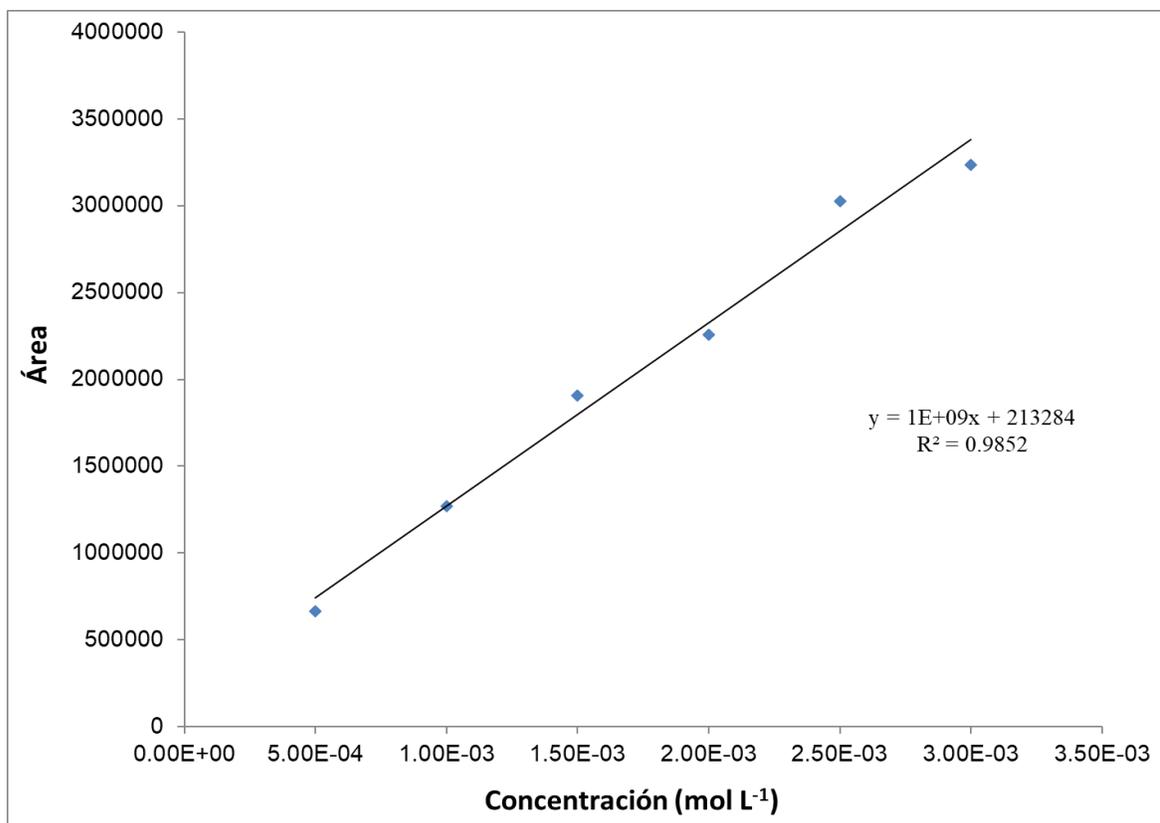


Figura 4. 3. Curva de calibración a pH 2.

4. 2. 2. pH 6

Las concentraciones de L-alanina con las que se trabajaron a este valor de pH son las siguientes: 5.4×10^{-3} mol L⁻¹, 4×10^{-3} mol L⁻¹, 3×10^{-3} mol L⁻¹, 2×10^{-3} mol L⁻¹, 1×10^{-3} mol L⁻¹, 9×10^{-4} mol L⁻¹ y 5×10^{-4} mol L⁻¹. El tiempo de retención (tr) promedio de la L-alanina a pH 6 es de 1.6 minutos, utilizando un flujo de 0.3 mL/min. Los promedios del área bajo la curva que se obtienen del cromatograma se muestran en la (Tabla 4. 2). Con estos valores se obtiene el gráfico (Figura 4. 4), en el cual se obtuvo un valor de R² de 0.999.

Tabla 4. 2. Resultados empleados para realizar la curva de calibración de L-alanina a pH 6. En la tabla se muestra la concentración de L-alanina utilizada y el promedio del área bajo la curva después de realizar cinco inyecciones por cada valor de concentración.

Concentración (mol L ⁻¹)	Promedio del área bajo la curva
5.4x10 ⁻³	165890
4x10 ⁻³	159062.2
3x10 ⁻³	124073.8
2x10 ⁻³	90543.8
1x10 ⁻³	58481.4
9x10 ⁻⁴	44964.2
5x10 ⁻⁴	56769.6

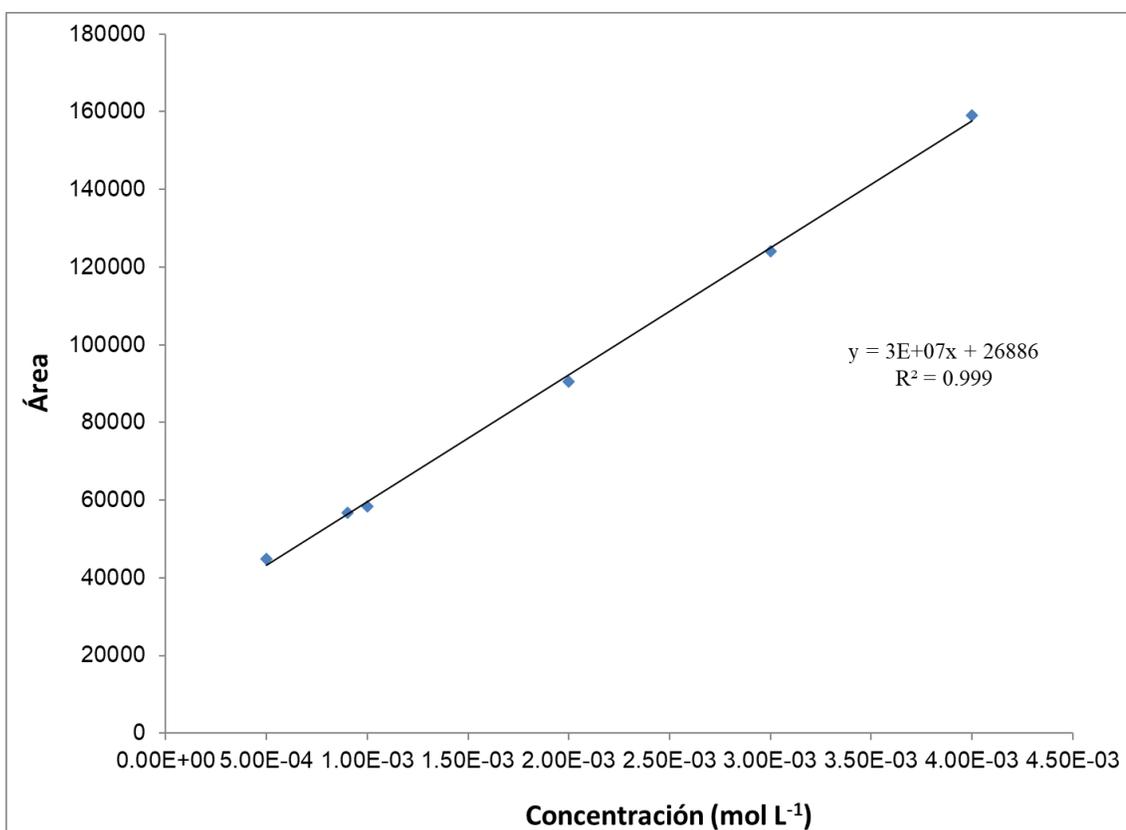


Figura 4. 4. Curva de calibración a pH 6.

4. 2. 3. pH 9

Las concentraciones de L-alanina con las que se trabajaron a este valor de pH son las siguientes: 5×10^{-3} mol L⁻¹, 4×10^{-3} mol L⁻¹, 3×10^{-3} mol L⁻¹, 2.5×10^{-3} mol L⁻¹, 2×10^{-3} mol L⁻¹, 1.5×10^{-3} mol L⁻¹ y 1×10^{-4} mol L⁻¹. El tiempo de retención (tr) promedio de la L-alanina a pH 6 es de 1.7 minutos, utilizando un flujo de 0.3 mL/min. Los promedios del área bajo la curva que se obtienen del cromatograma se muestran en la (Tabla 4. 3). Con estos valores se obtiene el gráfico que se muestra en la (Figura 4. 5) en donde se obtiene un valor de R² de 0.9917.

Tabla 4. 3. Resultados empleados para realizar la curva de calibración de L-alanina a pH 9. En la tabla se muestra la concentración de L-alanina utilizada y el promedio del área bajo la curva después de realizar cinco inyecciones por cada valor de concentración.

Concentración (mol L ⁻¹)	Promedio área bajo la curva
5×10^{-3}	15709481
4×10^{-3}	13539807.6
3×10^{-3}	10608081.2
2.5×10^{-3}	9232891
2×10^{-3}	8822743.6
1.5×10^{-3}	7550656
1×10^{-4}	6374290

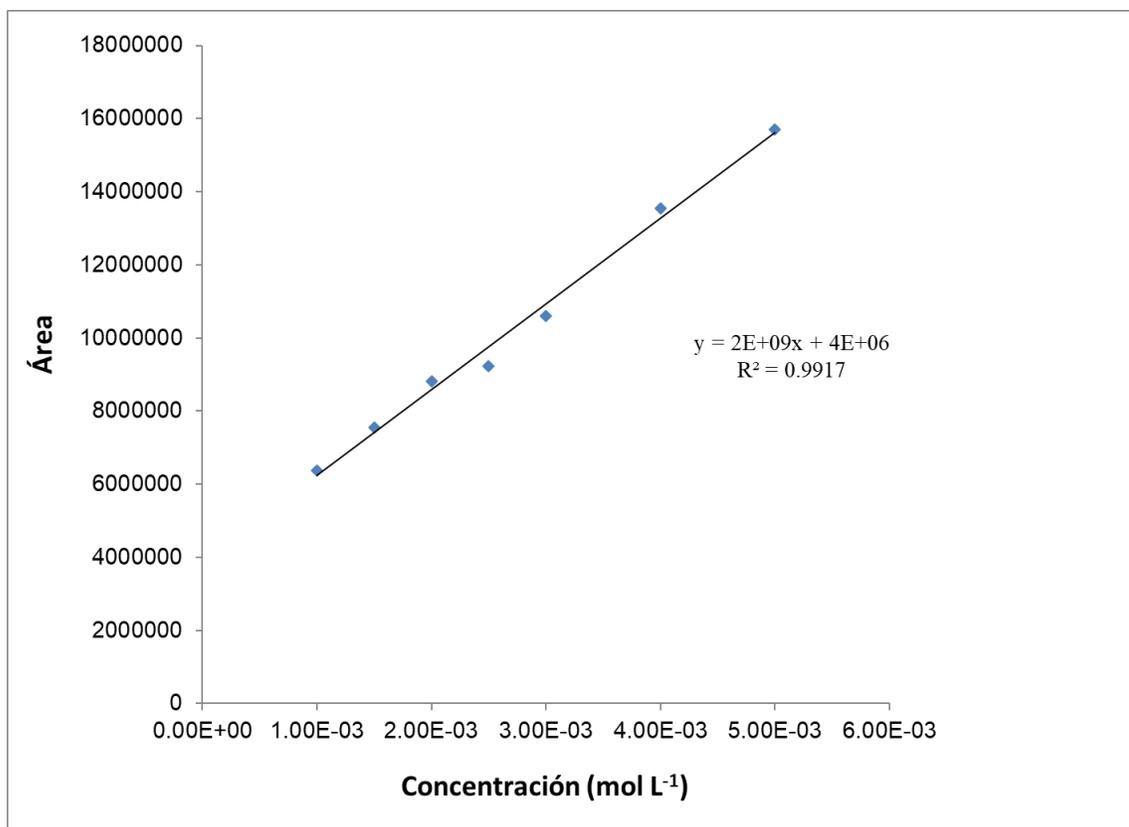


Figura 4. 5. Curva de calibración a pH 9.

4. 3. Adsorción de L-alanina en presencia y ausencia de O₂

Para las mediciones de adsorción de L-alanina sobre la superficie de hematita tanto con y sin oxígeno a los tres diferentes valores de pH se analizaron los siguientes tiempos de agitación: 0.5, 15, 30, 45, 60 y 90 minutos, así como el blanco, esto con el objetivo de conocer si el tiempo de agitación influyó en el porcentaje de adsorción de L-alanina.

Para determinar el porcentaje de adsorción de L-alanina en hematita, los sobrenadantes obtenidos después del tiempo de agitación y centrifugación fueron filtrados y analizados por HPLC-MS. Obteniendo así el porcentaje de L-alanina remanente presente en el sobrenadante, por lo que la diferencia sería el porcentaje de L-alanina que se adsorbió en la hematita. Los resultados se presentan a continuación.

4. 3. 1. pH 2

Los resultados a un pH 2 con O₂ muestran que el porcentaje de adsorción de L-alanina es constante con el tiempo desde 0.5 a 90 minutos, esto debido a que el promedio de remanente medido por HPLC-MS es de 66.505 % (Tabla 4. 4), lo que implica que la adsorción promedio de L-alanina en la hematita es de 33.512% (Tabla 4. 5), lo cual es similar al valor de adsorción reportado por Pandey *et al.*, 2014, donde se obtuvo un porcentaje de 29.89% a pH 4. Esto indicaría que a un pH ácido con O₂ el porcentaje de adsorción es de ~30%.

Sin embargo, cuando los experimentos se realizaron sin O₂, fue posible observar que en el sobrenadante estaba presente el 100% de la L-alanina como remanente (Tabla 4. 4) sin importar el tiempo de agitación, lo que significa que en ausencia de O₂ este aminoácido no puede adsorberse sobre la hematita, existiendo un promedio de 0% de adsorción como se aprecia en la (Tabla 4. 5).

Tabla 4. 4. Porcentaje de L-alanina presente en el remanente a pH - 2 en presencia y ausencia de O₂ respecto al tiempo.

pH - 2 con O ₂		pH - 2 sin O ₂	
Min	Remanente (%)	Min	Remanente (%)
0	100	0	100
0.5	67.7	0.5	100
15	67.57	15	100
30	66.43	30	100
45	65.14	45	100
60	66.17	60	100
90	66.02	90	100
Promedio	66.505	Promedio	100

Tabla 4. 5. Porcentaje de L-alanina adsorbida en la hematita a pH - 2 en presencia y ausencia de O₂ respecto al tiempo.

pH - 2 con O ₂		pH - 2 sin O ₂	
Min	Adsorción (%)	Min	Adsorción (%)
0	0	0	0
0.5	32.3	0.5	0
15	32.43	15	0
30	33.67	30	0
45	34.86	45	0
60	33.83	60	0
90	33.98	90	0
Promedio	33.512	Promedio	0

4. 3. 2. pH 6

En el caso de los experimentos a pH 6 con oxígeno, se muestra que se obtiene un promedio de remanente del 33.217% (**Tabla 4. 6**), lo que indica que la absorbancia es del 66.783% como se observa en la tabla (**Tabla 4. 7**), coincidiendo nuevamente a lo reportado por Pandey *et al.*, 2014, donde se alcanzó una absorbancia de 65.31% a pH de 6.2.

Por otra parte, el análisis de los remanentes en los experimentos de adsorción a pH 6 sin O₂ muestran que hay una mayor presencia de L-alanina en los remanentes con un promedio del 84.667% (**Tabla 4. 6**), por lo que el promedio en su porcentaje de adsorción es de aproximadamente el 15% (**Tabla 4. 7**).

Algo importante a considerar es que en ausencia de O₂ y a este valor de pH, el porcentaje de adsorción la L-alanina va incrementando con el tiempo, logrando el máximo valor de adsorción a los 90 minutos con un 24 % (**Tabla 4. 7**), lo cual no sucedía en presencia de O₂, donde el porcentaje de adsorción no sufre grandes variaciones al transcurrir el tiempo (**Tabla 4. 6**).

Tabla 4. 6. Porcentaje de L-alanina presente en el remanente a pH-6 en presencia y ausencia de O₂ respecto al tiempo.

pH - 6 con O ₂		pH - 6 sin O ₂	
Min	Remanente (%)	Min	Remanente (%)
0	100	0	100
0.5	31.66	0.5	95
15	31.59	15	95
30	30.74	30	90
45	35.76	45	76
60	33.76	60	76
90	35.79	90	76
Promedio	33.217	Promedio	84.667

Tabla 4. 7. Porcentaje de L-alanina adsorbida en la a pH - 6 en presencia y ausencia de O₂ respecto al tiempo.

pH - 6 con O ₂		pH - 6 sin O ₂	
Min	Adsorción (%)	Min	Adsorción (%)
0	0	0	0
0.5	68.34	0.5	5
15	68.41	15	7
30	69.26	30	12
45	64.24	45	19
60	66.24	60	23
90	64.21	90	24
Promedio	66.783	Promedio	15

4. 3. 3. pH 9

Finalmente, los remanentes en un pH 9 alcalino con O₂ muestran que en promedio había un 51.167% de L-alanina aún presente (Tabla 4. 8), cantidad que se mantiene sin grandes cambios a lo largo del tiempo. Esto indica que, aproximadamente el 48.833% de la L-alanina se adsorbió en la hematita (Tabla 4. 9).

En cambio, cuando los experimentos se realizaron sin O₂, el porcentaje de L-alanina presente en los remanentes fue de alrededor del 89.167% (Tabla 4. 8), indicando que sólo el 10.833% de del orgánico se adsorbió en el mineral (Tabla 4. 9).

Tabla 4. 8. Porcentaje de L-alanina presente en el remanente a pH-9 en presencia y ausencia de O₂ respecto al tiempo.

pH 9 con O ₂		pH 9 sin O ₂	
Min	Remanente (%)	Min	Remanente (%)
0	0	0	100
0.5	54	0.5	95
15	52	15	88
30	52	30	88
45	50	45	88
60	49	60	88
90	50	90	88
Promedio	51.167	Promedio	89.167

Tabla 4. 9. Porcentaje de L-alanina adsorbida en la hematita a pH-9 en presencia y ausencia de O₂ respecto al tiempo.

pH - 9 con O ₂		pH - 9 sin O ₂	
Min	Adsorción (%)	Min	Adsorción (%)
0	0	0	0
0.5	46	0.5	5
15	48	15	12
30	48	30	12
45	50	45	12
60	51	60	12
90	50	90	12
Promedio	48.833	Promedio	10.833

4. 4. Curvas de adsorción en presencia y ausencia de O₂

Una vez obtenidos los datos de adsorción de L-alanina en la hematita con y sin O₂, es posible realizar los gráficos necesarios que nos permitan percibir la influencia que el pH y el tiempo pudieron tener en este porcentaje de adsorción.

En la (**Figura 4. 6**), se puede ver que, en presencia de O₂, el pH 6 es el que más favoreció la adsorción de L-alanina en la hematita con el 66.783%, seguida del pH 9 con el 48.833% y finalmente, el pH 2 el que menos propició la adsorción de la L-alanina en el mineral con sólo un 33.512%.

Asimismo, cuando los experimentos se realizaron sin O₂ se aprecia que, aunque los valores de adsorción se redujeron considerablemente, el pH 6 siguió siendo el que más favoreció la adsorción con un promedio del 15%, luego el pH 9 con 10.833% y finalmente el pH 2 con el 0% de adsorción (**Figura 4. 7**), indicando que el O₂ es de gran importancia para la adsorción de L-alanina en la superficie de hematita como se discutirá más adelante.

Por último, se puede apreciar que en los experimentos realizados con O₂, el tiempo no influyó de manera significativa en el porcentaje de adsorción de la L-alanina en la hematita, manteniéndose el valor promedio de adsorción para cada pH semejante desde los 0.5 minutos hasta los 90 minutos (**Figura 4. 6**).

Algo similar sucede cuando se realizaron sin O₂ a excepción del pH 6, donde el porcentaje adsorbido de L-alanina si va aumentando conforme pasa el tiempo hasta alcanzar el máximo a los 90 minutos con un valor de 24% y a partir del cual ya permanece constante; en el caso de pH 9, aunque el porcentaje adsorbido de L-alanina incrementa en los primeros 15 minutos hasta alcanzar el 12%, este valor ya permanece constante en el tiempo; mientras que para el pH 2 no se logra ninguna adsorción, siendo esta siempre del 0% (**Figura 4. 7**).

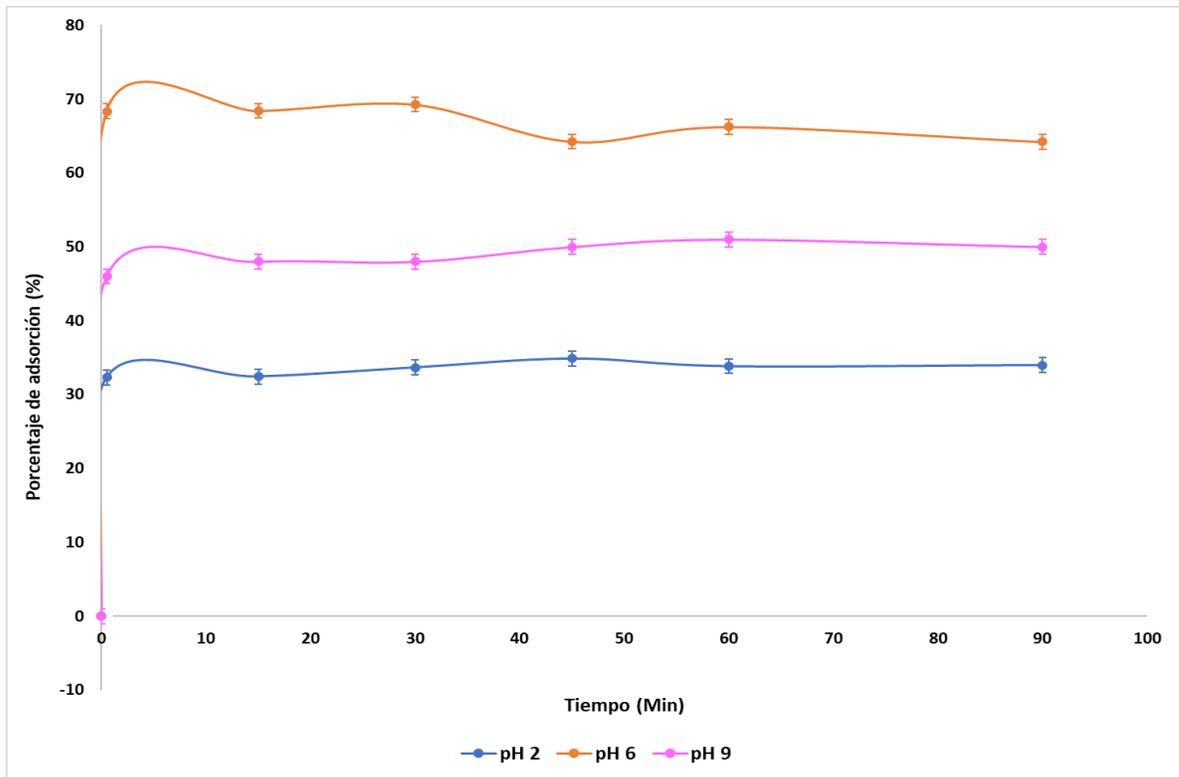


Figura 4. 6. Adsorción de L-alanina en la hematita con O₂ a los tres distintos valores de pH (2, 6 y 9) respecto al tiempo.

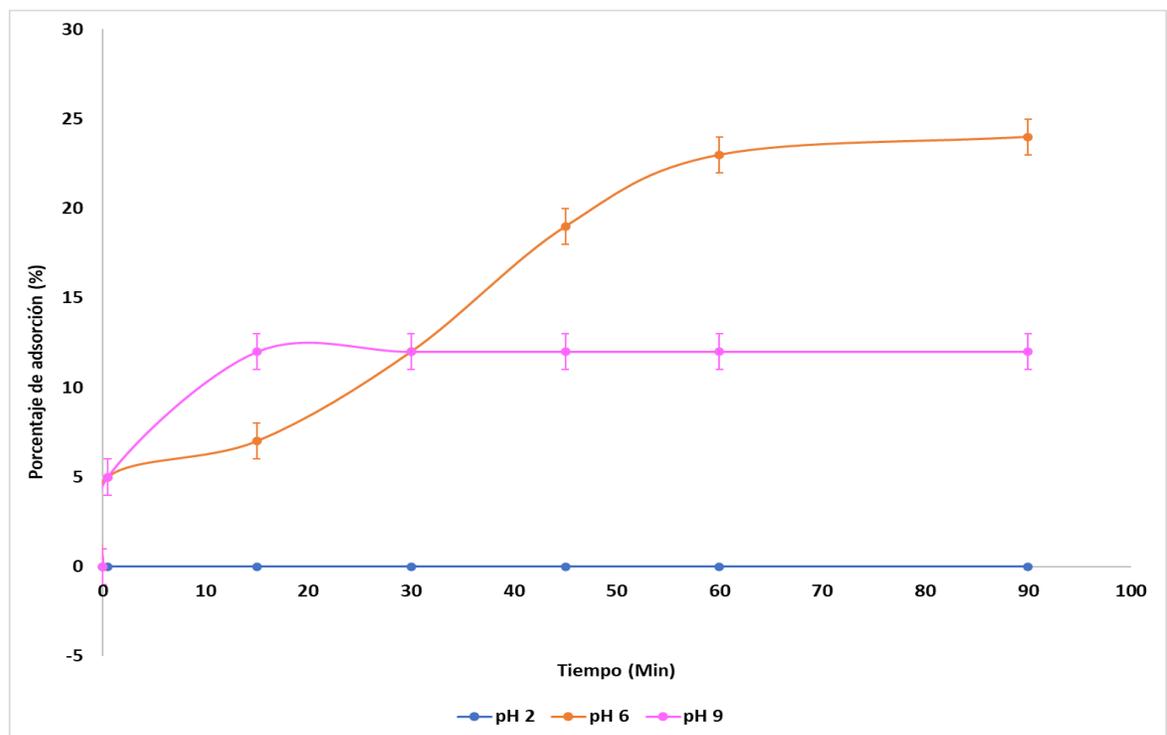


Figura 4. 7. Adsorción de L-alanina en la hematita sin O₂ a los tres distintos valores de pH (2, 6 y 9) respecto al tiempo.

Asimismo, en la (Figura 4. 8) se ilustra mejor el porcentaje de adsorción de L-alanina en la superficie de hematita a los distintos valores de pH conforme transcurrió el tiempo en presencia y ausencia de O₂, observándose una mayor área en el porcentaje de adsorción a pH 6, seguido de pH 9 y finalmente pH 2 para ambos casos.

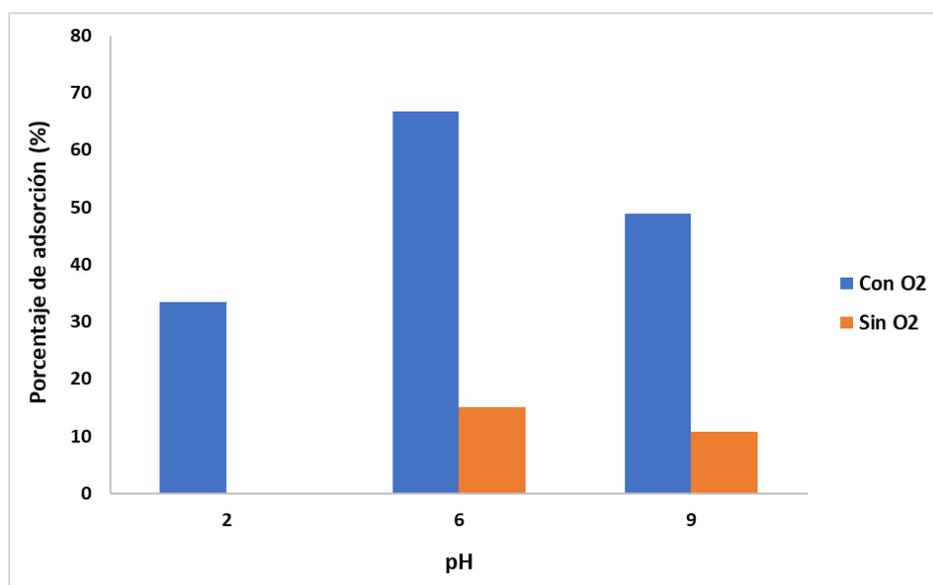
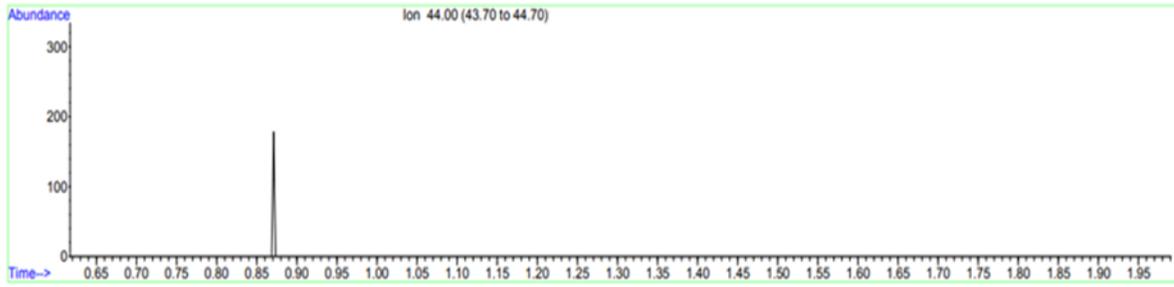


Figura 4. 8. Porcentaje promedio de adsorción de L-alanina en los tres distintos valores de pH analizados con y sin O₂.

4. 5. Cromatografía de Gases-Masas (GC-MS)

Los sobrenadantes también fueron analizados por GC-MS para identificar si después de los procesos de adsorción podría existir algún otro compuesto además de la L-alanina remanente. Obteniendo los patrones de fragmentación característicos para el CO₂ (44 g/mol) apareciendo el ión 44 a los 0.871 min (Figura 4. 9) y la etilamina (45 g/mol) observándose el ión 45 a los 2.376 min) (Figura 4. 10).

a)



b)

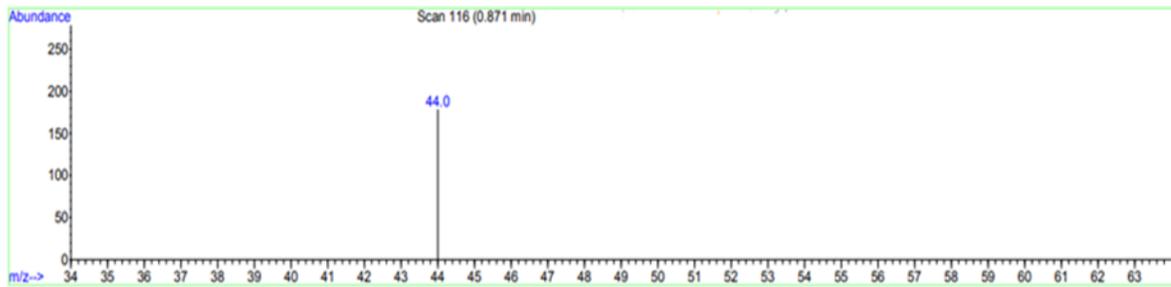
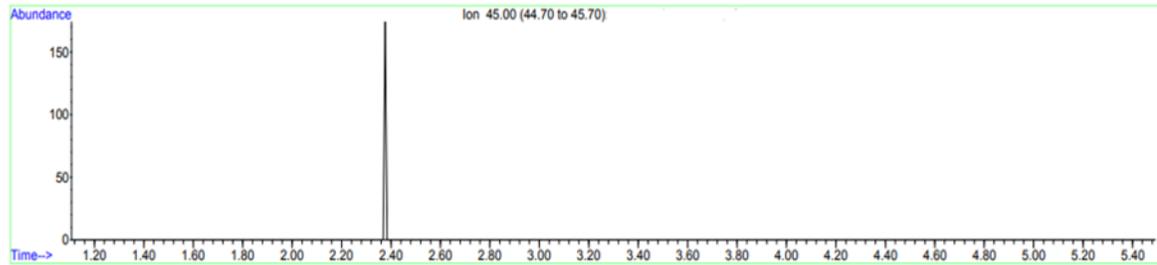


Figura 4. 9. Análisis resultante de la interacción entre la L-alanina con la hematita, en el que se aprecia: a) traza total de iones y b) espectro de fragmentación del CO₂.

a)



b)

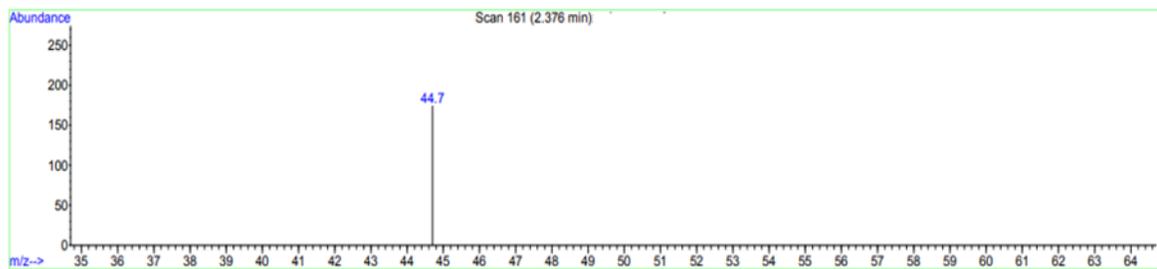


Figura 4. 10. Análisis resultante de la interacción entre la L-alanina con la hematita, en el que se aprecia: a) traza total de iones y b) espectro de fragmentación del CO₂.

4. 6. Espectros infrarrojos

4. 6. 1. Sustancias puras

4. 6. 1. 1. L-alanina

La (Figura 4. 11) muestra el espectro infrarrojo obtenido de la L-alanina pura. En la imagen se pueden apreciar las bandas características del ácido carboxílico del aminoácido al observarse una banda ancha desde los 2,200 hasta los 3,000 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del grupo O-H y otra banda en aproximadamente en 1,600 cm^{-1} del estiramiento del enlace C=O. Mientras que, para el caso de la amina del aminoácido, podría sugerirse las bandas que aparecen aproximadamente en los 3,000-3,100 cm^{-1} en donde se ven dos señales correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico (con una forma muy peculiar “una muela”) que podrían corresponder al enlace N-H de la amina primaria.

Además, también podría analizarse las bandas características del grupo -CH₃ (metilo) de la alanina, observándose las bandas a los 2,960 cm^{-1} que corresponde al estiramiento asimétrico, a los 1,460 cm^{-1} que corresponde a la torsión asimétrica y una en 1,380 cm^{-1} de la torsión simétrica, además de un estiramiento simétrico a los 2,600 cm^{-1} .

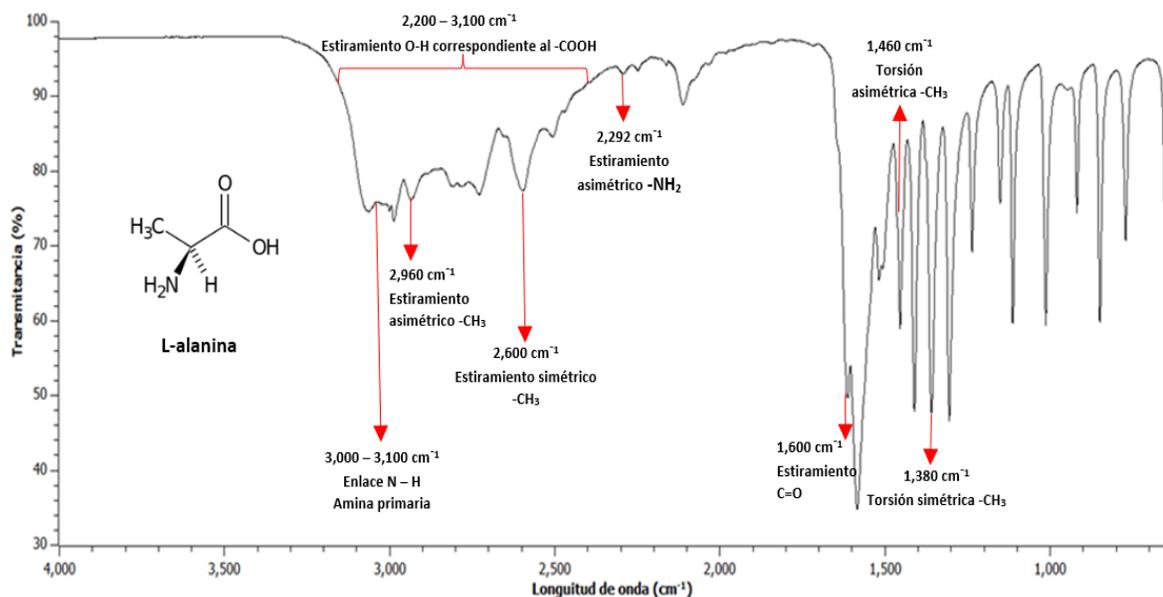


Figura 4. 11. Espectro infrarrojo de la L-alanina.

4. 6. 1. 2. Etilamina

Por cromatografía de gases, se determinó que uno de los productos que se encontraron en el sobrenadante después de los procesos de interacción entre L-alanina con la hematita fue la etilamina, la cual podría estarse adsorbiendo a la superficie del óxido de hierro. Por lo que, se realizó un análisis de espectroscopía IR a la etilamina (Figura 4. 12).

En primer lugar, en el espectro IR de la etilamina se pueden apreciar fácilmente las bandas características del agua que se generan por sus tres modos de vibración debido a sus dos enlaces O-H: 1) estiramiento simétrico en los 3,657 cm⁻¹; estiramiento asimétrico a 3,756 cm⁻¹; y 3) una flexión en la región de los 1,595 cm⁻¹. Esto nos indica que la etilamina está hidratada.

Igualmente, en la región (~3,200-3,600 cm⁻¹) debería estar presente una banda ancha correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace N-H característica de las aminas

primarias. Sin embargo, esta banda no se aprecia en el espectro ya que como se mencionó, la etilamina estaba hidratada.

Debido a que la etilamina es una amina primaria, se pueden apreciar señales de metilos (-CH₃) en las bandas de 1,380 cm⁻¹ debido a la torsión simétrica y 2,960 cm⁻¹ por el estiramiento asimétrico, así como de metilenos (-CH₂) a los 1,470 cm⁻¹ causada por la torsión de tijera y a los 2,925 cm⁻¹ aproximadamente por el estiramiento asimétrico. Finalmente, las señales a los 1,560 cm⁻¹ y 1,640 cm⁻¹ se deben a las vibraciones C-N por la torsión en el plano características en este tipo de aminas.

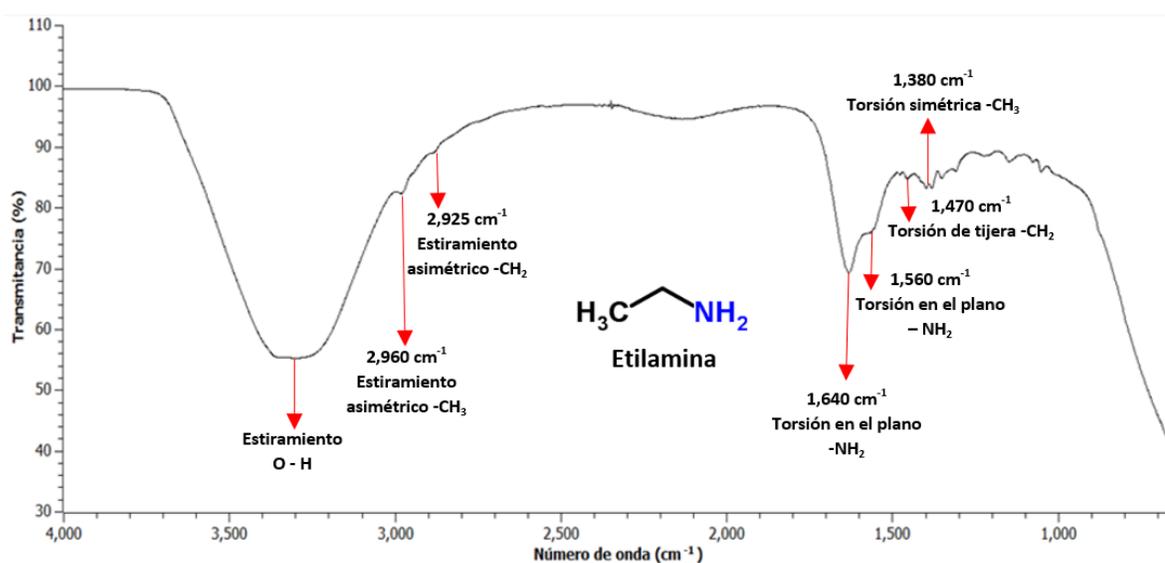


Figura 4. 12. Espectro infrarrojo de la etilamina.

4. 6. 2. Sedimentos obtenidos después de la interacción L-alanina-hematita

Después de llevar a cabo los experimentos de adsorción entre la L-alanina y la hematita, los sedimentos obtenidos fueron analizados por espectroscopía infrarroja, a continuación, se presentan los espectros más representativos para cada valor de pH en presencia y ausencia de O₂.

4. 6. 2. 1. pH 2

Para el caso de los sedimentos obtenidos después de adsorber alanina en hematita a pH 2, en la **(Figura 4. 13 – a)** se muestra el espectro obtenido después de llevar a cabo la adsorción en presencia de O₂ y después de 60 minutos de agitación. De acuerdo con la **(Tabla 4. 5)** a este tiempo existió el 33.83% de adsorción. En este espectro IR, se puede apreciar las señales características del grupo metilo (-CH₃) en la región 2,800-3,000 cm⁻¹, correspondiente a la tensión C-H (sp³); en la región 1,470 cm⁻¹ debido a la torsión tipo tijera del CH₂ solapada con la torsión asimétrica del -CH₃; así como una torsión simétrica del -CH₃ a los 1,380 cm⁻¹, no siendo observable el grupo carboxilo (-COOH) de la L-alanina.

Por su parte, en la **(Figura 4. 13-b)**, la cual representa el mismo tiempo de agitación, pero en ausencia de O₂ y en donde se obtuvo un porcentaje de adsorción del 0% **(Tabla 4. 5)**, no es posible observar ninguna banda que indicaría una posible interacción entre la L-alanina y la hematita, lo que corrobora que no hubo ninguna adsorción del aminoácido en el mineral, siendo este espectro IR similar al de la hematita pura **(Figura 4. 1)** al apreciarse las mismas bandas características del mineral.

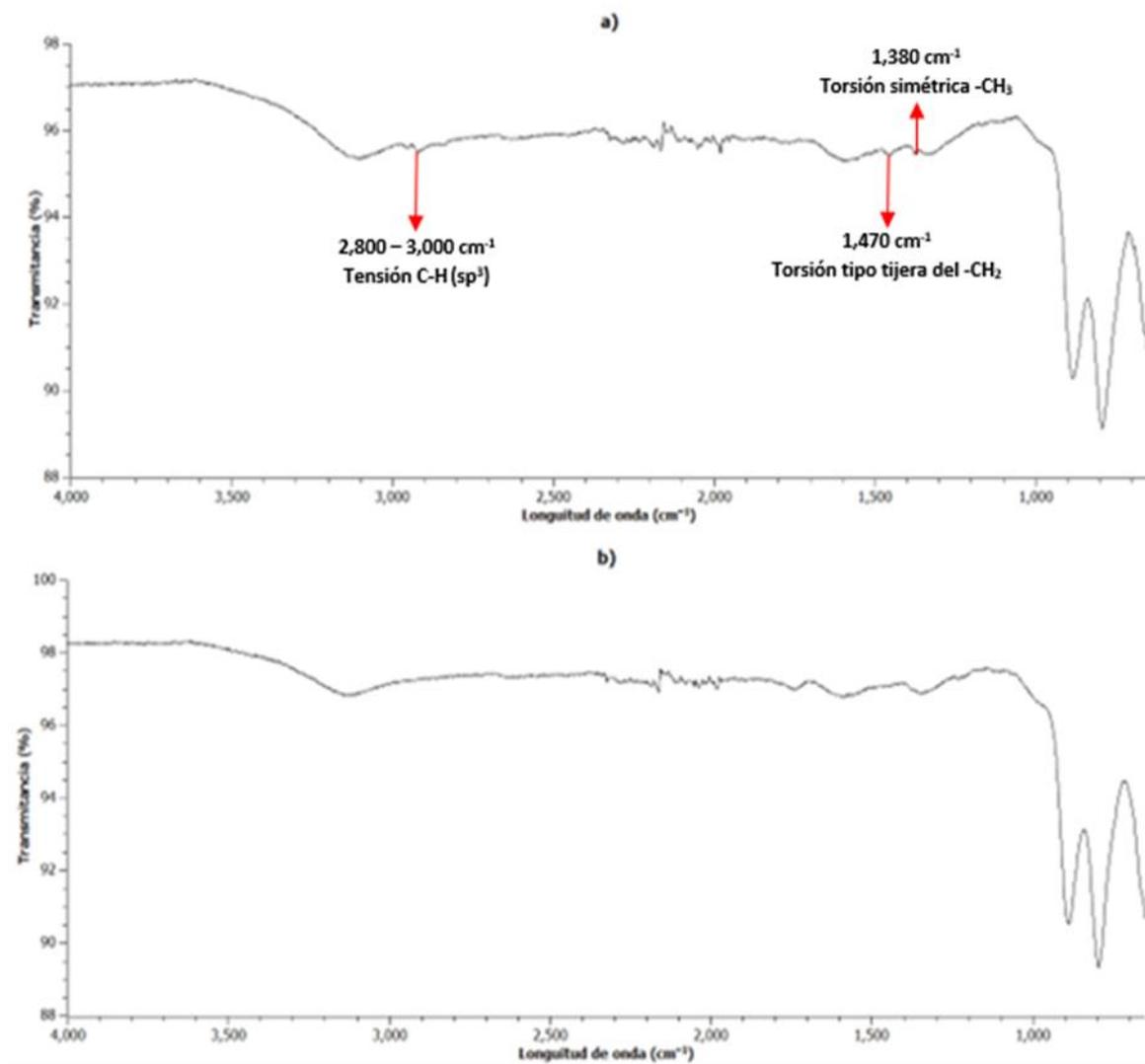


Figura 4. 13. Espectro infrarrojo de la interacción entre la L-alanina con la hematita bajo condiciones de pH 2 a) en presencia de O₂ y b) en ausencia de O₂.

4. 6. 2. 2. pH 6

En la (Figura 4. 14 – a)) se presenta el espectro IR a pH 6 con O₂ después de 45 minutos de agitación, en donde se obtuvo un porcentaje de adsorción promedio del 64.24% (Tabla 4. 7). Aquí, es posible observar nuevamente las bandas descritas anteriormente para la (Figura 4. 13) al aparecer las señales características del -CH₃ (tensión C-H (sp³)) en la región 2,800-

3,000 cm^{-1} ; la banda por la torsión de tijera del $-\text{CH}_2$ a los 1,470 cm^{-1} sobrepuesta por una torsión asimétrica del $-\text{CH}_3$ en los 1,460 cm^{-1} así como una banda debida a la torsión simétrica del $-\text{CH}_3$ a los 1,380 cm^{-1} . Igualmente, no fue observable alguna banda del grupo $-\text{COOH}$ presente en la L-alanina.

En el caso de la (**Figura 4. 14 – b**) donde se aprecia la interacción sin O_2 después de 45 minutos de agitación, el espectro IR es similar al de la hematita pura al no aparecer nuevas bandas, lo cual podría ser atribuido al bajo porcentaje de adsorción para ese tiempo, alcanzando sólo el 19% (**Tabla 4. 7**).

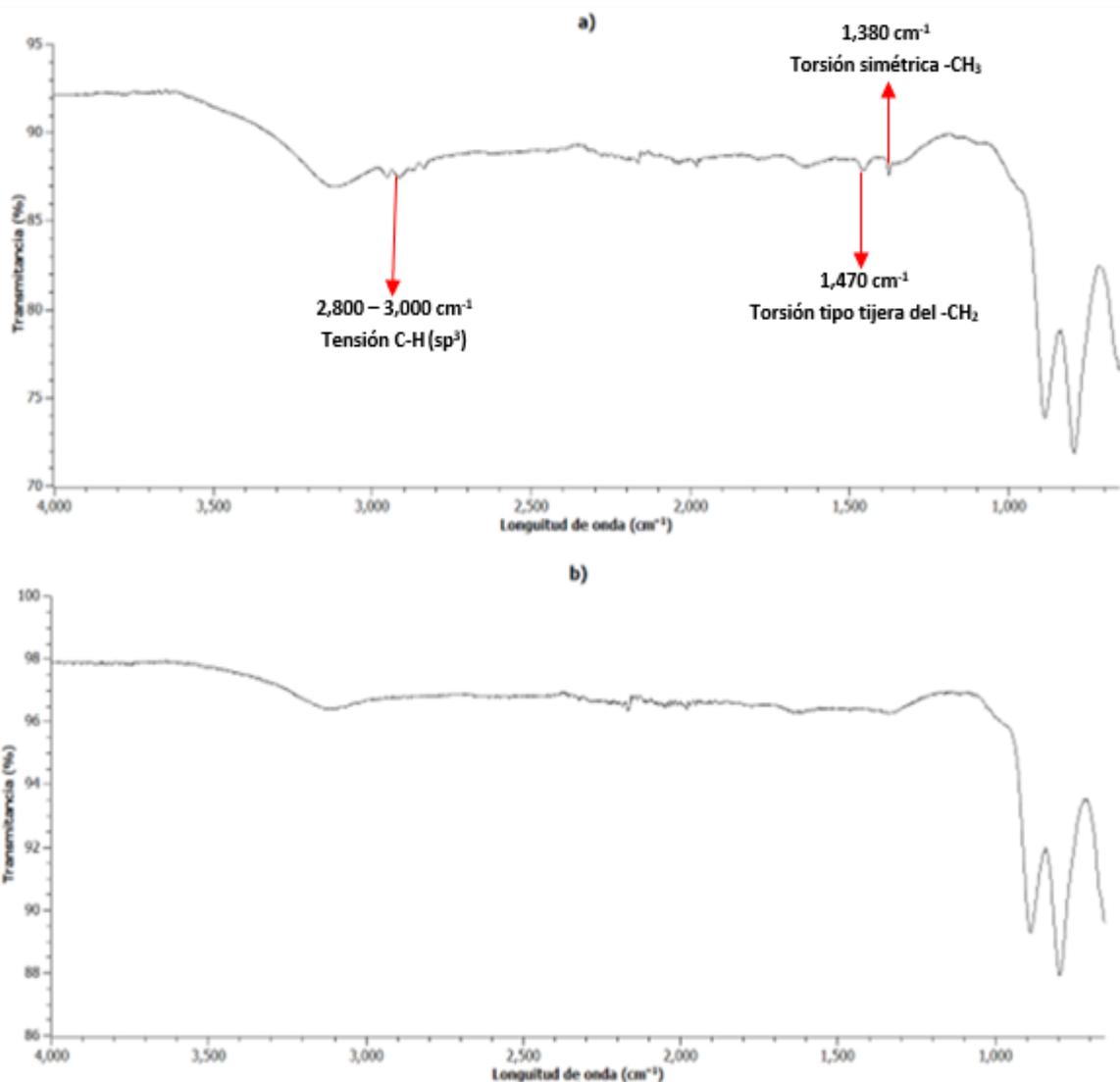


Figura 4. 14. Espectro infrarrojo de la interacción entre la L-alanina con la hematita bajo condiciones de pH 6 a) en presencia de O₂ y b) en ausencia de O₂.

4. 6. 2. 3. pH 9

Finalmente, en la (Figura 4. 15 – a)) se presenta el espectro IR a pH 9 con O₂ después de 30 minutos de agitación, donde se obtuvo el 48% de adsorción (Tabla 4. 9), una vez más se pueden apreciar las bandas del -CH₃ (tensión C-H (sp³)) en la región 2,800-3,000 cm⁻¹; la torsión tipo tijera del -CH₂ a los 1,470 cm⁻¹ que coincide con la flexión asimétrica del -CH₃

en los $1,460\text{ cm}^{-1}$ y la torsión simétrica del $-\text{CH}_3$ a los $1,380\text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, estas bandas son menos intensas que las detectadas para el pH 6, por ejemplo. Asimismo, no se observa alguna banda que indique la presencia del grupo $-\text{COOH}$.

En el caso de la (Figura 4. 15 – b)) que muestra el espectro IR sin O_2 y en el cual se tiene un porcentaje de adsorción del 12% (Tabla 4. 9), el espectro IR vuelve ser similar al del mineral puro, lo que probablemente se deba al bajo porcentaje de adsorción de la L-alanina en la hematita.

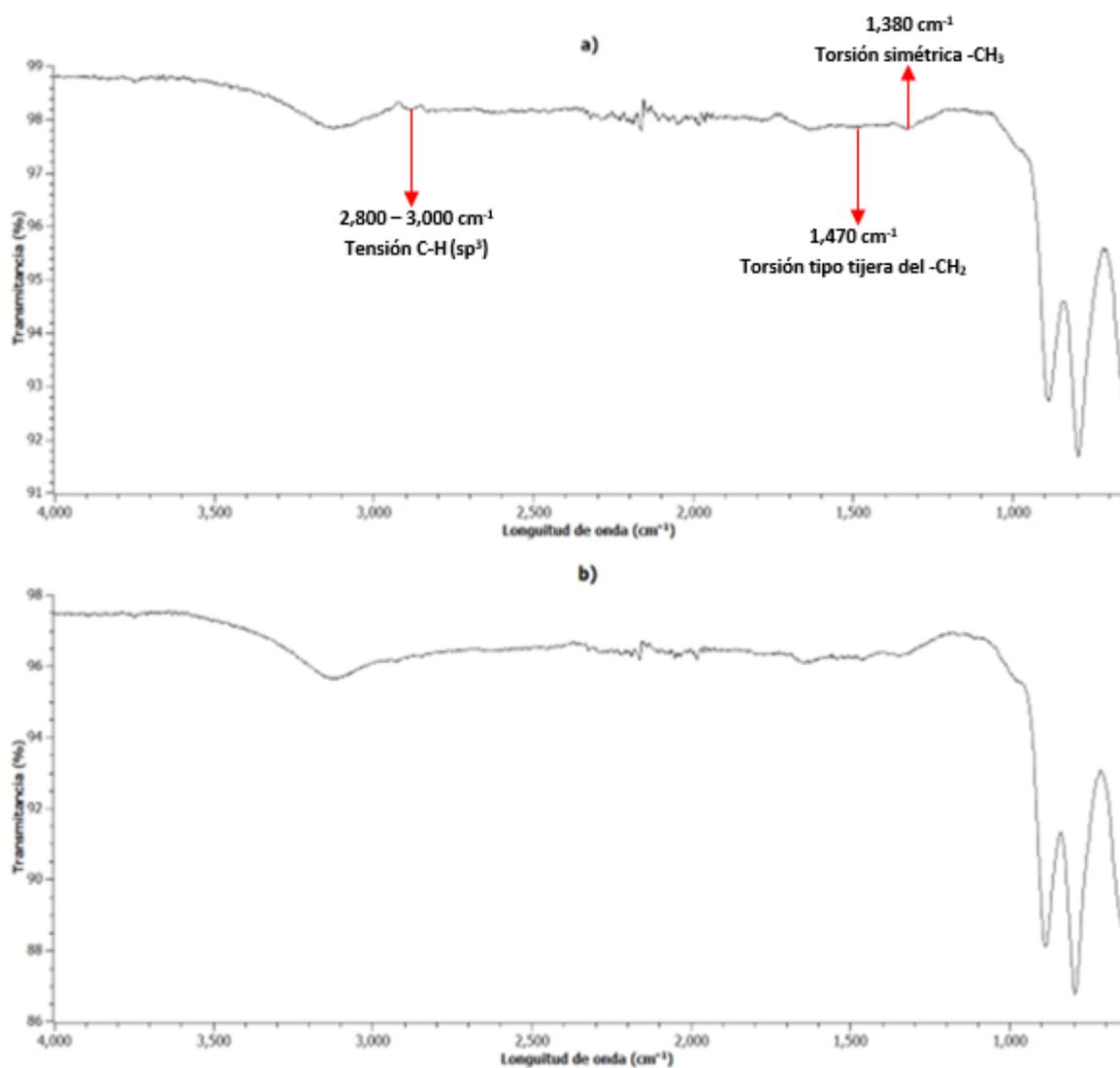


Figura 4. 15. Espectro infrarrojo de la interacción entre la L-alanina con la hematita bajo condiciones de pH 9 a) en presencia de O_2 y b) en ausencia de O_2 .

4. 7. Experimentos con cloruros de hierro

Los resultados obtenidos mostraron que después de llevarse a cabo procesos de adsorción de L-alanina y hematita, el aminoácido sufría un proceso de descarboxilación, produciendo etilamina (identificada por GC-MS) (**Figura 4. 10**), por lo que se realizaron experimentos en los que en lugar de usar óxido férrico (Fe^{+3}), se usaron cloruros de hierro: FeCl_2 y FeCl_3 para así comprobar el importante papel que jugó el estado de oxidación del hierro en el proceso observado. A continuación, se muestran los resultados:

4. 7. 1. Cloruro de hierro (II) - (FeCl_2)

Después de poner en contacto la L-alanina y el FeCl_2 (con el ión Fe^{+2}) por 15, 30 y 60 minutos, por HPLC-MS se analizaron los sobrenadantes, para así conocer el porcentaje de alanina remanente. Obteniendo que el 100% de alanina se encontró en la disolución después de 60 minutos de estar en contacto. Las áreas bajo la curva de la traza total de iones fue la misma antes y después de realizar los experimentos.

Esto fue corroborado posteriormente al analizar los sobrenadantes por GC-MS, técnica a partir de la cual se pudieron apreciar los patrones de fragmentación característicos de la L-alanina remanente (44, 74 y 89) (**Figura 4. 16**), lo que muestra que no hubo una interacción entre el FeCl_2 y el aminoácido.

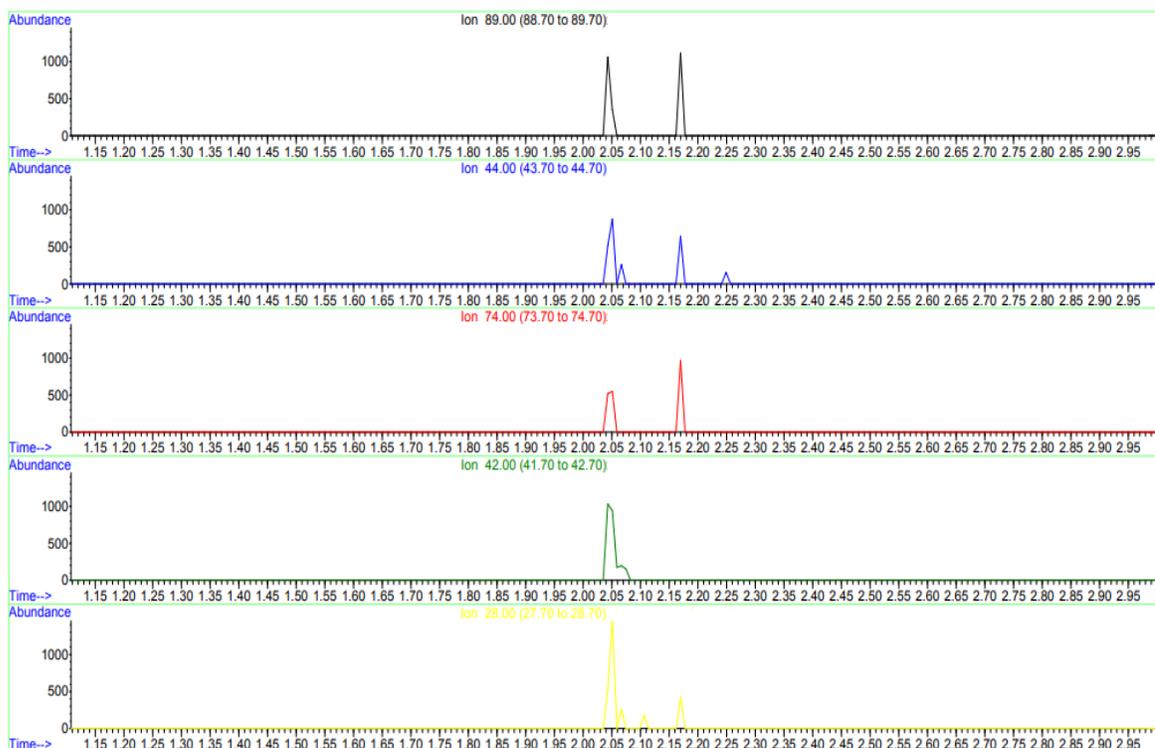


Figura 4. 16. Análisis resultante de la interacción entre la L-alanina y el FeCl₂, observándose la traza total de iones.

4. 7. 2. Cloruro de hierro (III) - (FeCl₃)

Después de poner en contacto la L-alanina y con el FeCl₃ (con el ión Fe⁺³) por 15, 30 y 60 minutos, por HPLC-MS se analizaron los sobrenadantes, para así conocer el porcentaje de alanina remanente. Obteniendo los resultados mostrados en la (Tabla 4. 10). Después de los 15 minutos de agitación ya no existió cambio aparente en las áreas bajo la curva de la traza total de iones.

Tabla 4. 10. Resultados de alanina remanente después de ponerla en contacto con FeCl₃ desde los 15 minutos se obtuvo solo el 13.3% de remanente.

Tiempo (min)	Área	Remanente (100%)
0	258241	100
15	34567	13.3

Después de obtener los resultados mostrados en la (Tabla 4. 10) los sobrenadantes también se analizaron por GC-MS para identificar cuál o cuáles podrían ser los compuestos que se producen después de la interacción entre la L-alanina y la hematita, así, la ausencia de los fragmentos 89 y 44 suponen la ausencia de la L-alanina. Sin embargo, la presencia de los patrones de fragmentación característicos para el CO₂ (ión 45) y la etilamina (ión 44) (Figura 4. 17), nos permite proponer que en el FeCl₃ se llevó a cabo una catálisis heterogénea oxidativa, en la cual, la L-alanina se descarboxilo.

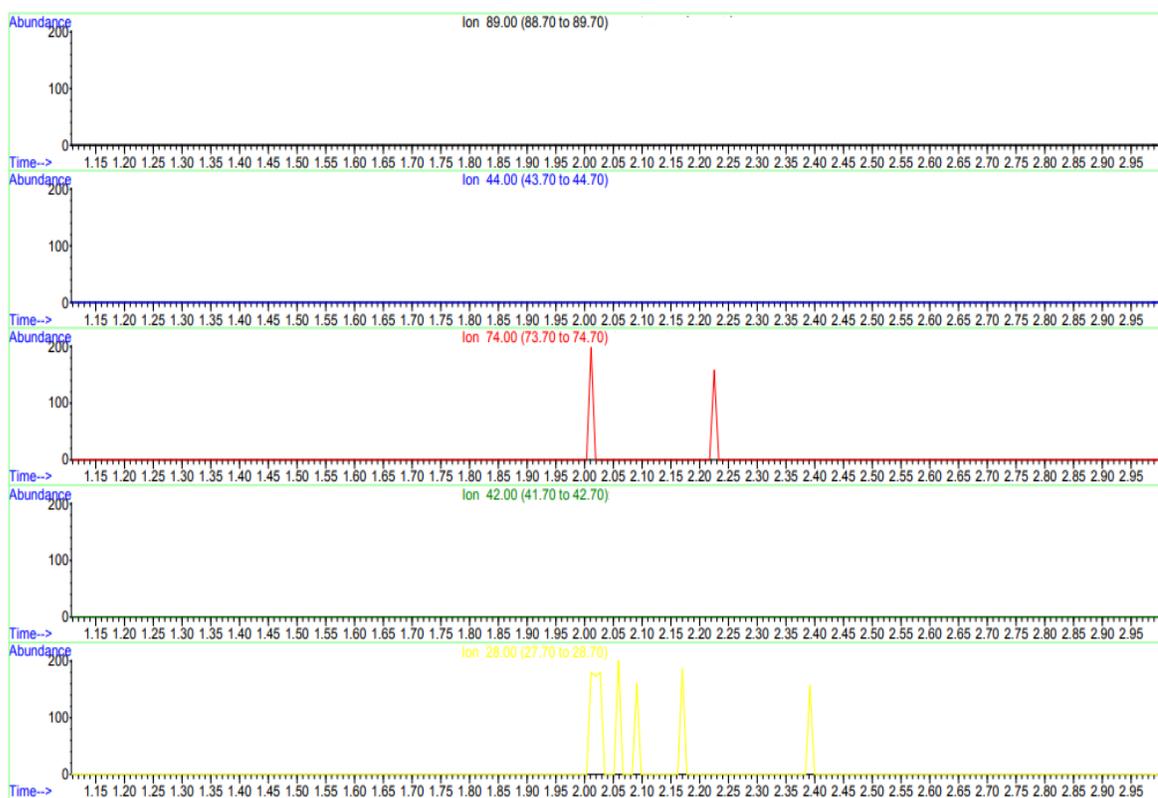


Figura 4. 17. Análisis resultante de la interacción entre la L-alanina y el FeCl₃, observándose los patrones de fragmentación del CO₂ y la etilamina.

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5. 1. Caracterización del mineral

Por espectroscopía infrarroja se obtuvieron las bandas características de la hematita (α - Fe_2O_3). Igualmente, el espectro infrarrojo obtenido fue comparado con el espectro de otros óxidos de hierro que presentaran Fe^{3+} en su fórmula química tales como la ferrihidrita, la goethita y la magnetita para corroborar que estábamos trabajando con este estado de oxidación del hierro como los presentados por (Berrones & Lascano, 2009).

5. 2. HPLC-MS

Los análisis de los sobrenadantes de L-alanina por HPLC-MS mostraron que las distintas variables estudiadas (pH, presencia y ausencia de O_2 y tiempo), influyeron para que se viera reflejado en diferente porcentaje la adsorción de la L-alanina en la hematita, siendo posible demostrar que el óxido de hierro contribuye a que se den procesos de superficie en los que se observa que el remanente de alanina se ve afectado por estas variables fisicoquímicas. Sin embargo, los experimentos realizados a pH 2 y sin O_2 son la excepción, ya que se obtuvo un 0% de adsorción (**Tabla 4. 5**).

Además, analizando todos los sobrenadantes con esta técnica analítica se demostró la importancia que tuvo el O_2 para que se pudiera llevar a cabo la interacción de la L-alanina con la hematita, ya que, en su presencia, todos los valores de pH analizados alcanzaron mayores porcentajes de adsorción, mientras que en ausencia de O_2 estos porcentajes disminuyeron considerablemente.

Asimismo, con los sobrenadantes analizados por HPLC-MS, después de llevar a cabo los experimentos con cloruros de hierro (FeCl_2 y FeCl_3), se determinó que el hierro debe tener +3 como estado de oxidación para que se lleven a cabo los procesos observados, ya que con el FeCl_2 (Fe^{+2}) no se observó cambios en la L-alanina antes y después del tiempo de contacto (15, 30 y 60 minutos).

5. 3. GC-MS

Por GC-MS, se determinó que los productos obtenidos después de la interacción entre el sólido y la fase orgánica son etilamina y CO_2 . Estas moléculas fueron identificadas después de interpretar su espectro de fragmentación de masas. Estos resultados sugieren que el Fe^{3+} presente en la hematita sirvió como catalizador para que la L-alanina sufriera un proceso de descarboxilación, con lo cual, se generarían los productos encontrados por GC-MS. Además, como se mencionó anteriormente, por la técnica de HPLC-MS se demostró la importancia del O_2 para que el porcentaje de adsorción de la fase orgánica en el mineral incrementara significativamente. Con ello, se propone que al poner en contacto la L-alanina con la hematita, se produce una catálisis heterogénea oxidativa en la que el Fe^{+3} promueve el proceso de descarboxilación del aminoácido produciendo una amina primaria “etilamina”.

Esto se fue apoyado por los experimentos realizados con cloruros de hierro debido a que la interacción entre la L-alanina y el FeCl_2 , que es un Fe^{2+} mostraron que el aminoácido no sufrió cambios al poderse detectar los fragmentos de masas característicos de la alanina, mientras que cuando se llevaron a cabo con FeCl_3 , un Fe^{3+} , se localizaron los fragmentos del CO_2 y la etilamina, indicando que en el FeCl_3 sí se llevó a cabo la catálisis heterogénea oxidativa y que este estado de oxidación es el que promueve la descarboxilación.

5. 4. Espectroscopía infrarroja (FT-IR-ATR)

La técnica analítica de espectroscopía IR permitió corroborar la presencia de etilamina en las superficies sólidas (en presencia de O₂), lo que nos podría permitir pensar que después del proceso de descarboxilación del aminoácido, la etilamina que se produce comienza a interactuar con la superficie sólida, tal y como se muestra en las (Figura 4. 13, Figura 4. 14 y Figura 4. 15).

En los espectros IR con O₂ se aprecia en la región (~3,300-3,500 cm⁻¹) una banda ancha para las vibraciones de estiramiento del enlace N-H característica de las aminas que se sobrepone con el agua presente en el mineral. Igualmente, el enlace de hidrógeno interfiere con las vibraciones de estiramiento N-H produciendo un pico de banda ancha alrededor de ~3,400 cm⁻¹. De la misma manera, la presencia de etilamina en los sólidos fue determinada debido a que se apreciaron dos bandas en los 1,380 y 1,470 cm⁻¹ que se deben a la torsión simétrica y torsión de tijera del metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂) respectivamente, esta última banda sobrepuesta a la correspondiente por la torsión asimétrica del -CH₃ a los 1,460 cm⁻¹, mientras que alrededor de la región entre los 2,800-3,000 cm⁻¹ son absorciones debidas a las vibraciones de estiramiento simétrico del C-H.

Una cosa por considerar, y que se puede apreciar en los espectros IR es que en ninguno de estos es posible apreciar bandas correspondientes del grupo carboxilo (-COOH) presente en la L-alanina, sin importar el valor de pH y el tiempo de agitación, lo que corrobora un proceso de descarboxilación, el cual se da por la acción del hierro presente en el mineral, en específico Fe⁺³, lo que podría explicarse a través de la catálisis heterogénea oxidativa.

Por otra parte, en los espectros IR obtenidos en ausencia de O₂, no se observaron bandas características que evidenciarían la presencia de etilamina, lo que se atribuye al poco o nulo porcentaje de adsorción de L-alanina encontrados por HPLC-MS.

5. 5. Catálisis heterogénea oxidativa

En consecuencia de los resultados obtenidos, se propone un mecanismo de interacción, en el cual, cuando la L-alanina se pone en contacto con la hematita (adsorción), se produce un proceso de descarboxilación, en donde la L-alanina pierde su grupo carboxilo (-COOH), generándose como productos una amina primaria (etilamina) identificada por espectroscopía IR y GC-MS, así como CO₂ detectada por GC-MS (**Figura 5. 1**).

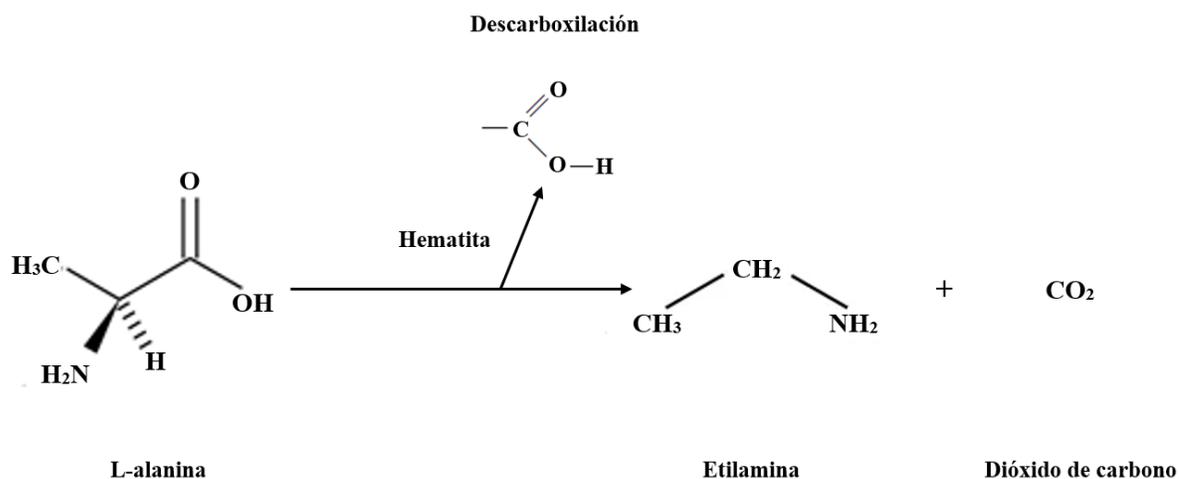


Figura 5. 1. Mecanismo de interacción propuesto para la catálisis heterogénea oxidativa que se llevaría a cabo entre la L-alanina y la hematita bajo las condiciones analizadas en este trabajo, dando como resultado un proceso de descarboxilación del aminoácido, generando como productos etilamina y CO₂.

Se debe mencionar que, en la catálisis heterogénea oxidativa propuesta, el catalizador (hematita) tiene un estado de agregación diferente (sólido) al de los reactivos y productos (ambos en medio acuoso) y la reacción catalítica se lleva a cabo sobre la superficie del sólido.

De esta manera, la hematita actuaría como catalizador, siendo indispensable que el hierro tenga un estado de oxidación +3; por lo que, entre las variables consideradas en este estudio, la presencia o ausencia de O₂ y el valor de pH desempeñaron un papel fundamental para que se llevara a cabo el proceso de descarboxilación y afectar los porcentajes de adsorción de L-alanina en la hematita.

Como se mencionó en la (sección 1. 5. 3), para que un sólido sea efectivo como catalizador, uno o más reactivos deben adsorberse sobre él. Basándose en ello y considerando los pasos para que se lleve a cabo la catálisis heterogénea descritos en la misma sección, se proponen las siguientes etapas, esquematizadas en la (Figura 5. 2):

- a) Transporte de la L-alanina hasta la superficie del sólido (hematita).
- b) Quimisorción de la amina constituyente de la L-alanina en la superficie de la hematita.
- c) Reacción química que provoca un proceso de descarboxilación catalizada por el Fe³⁺ presente en la hematita, generándose como productos CO₂ y etilamina que queda adsorbida en el mineral, obteniéndose un complejo superficial sustrato-catalizador.

Es importante mencionar que el proceso de descarboxilación observado no se llevó al 100% ya que siempre existió un remanente de alanina que se midió por HPLC-MS.

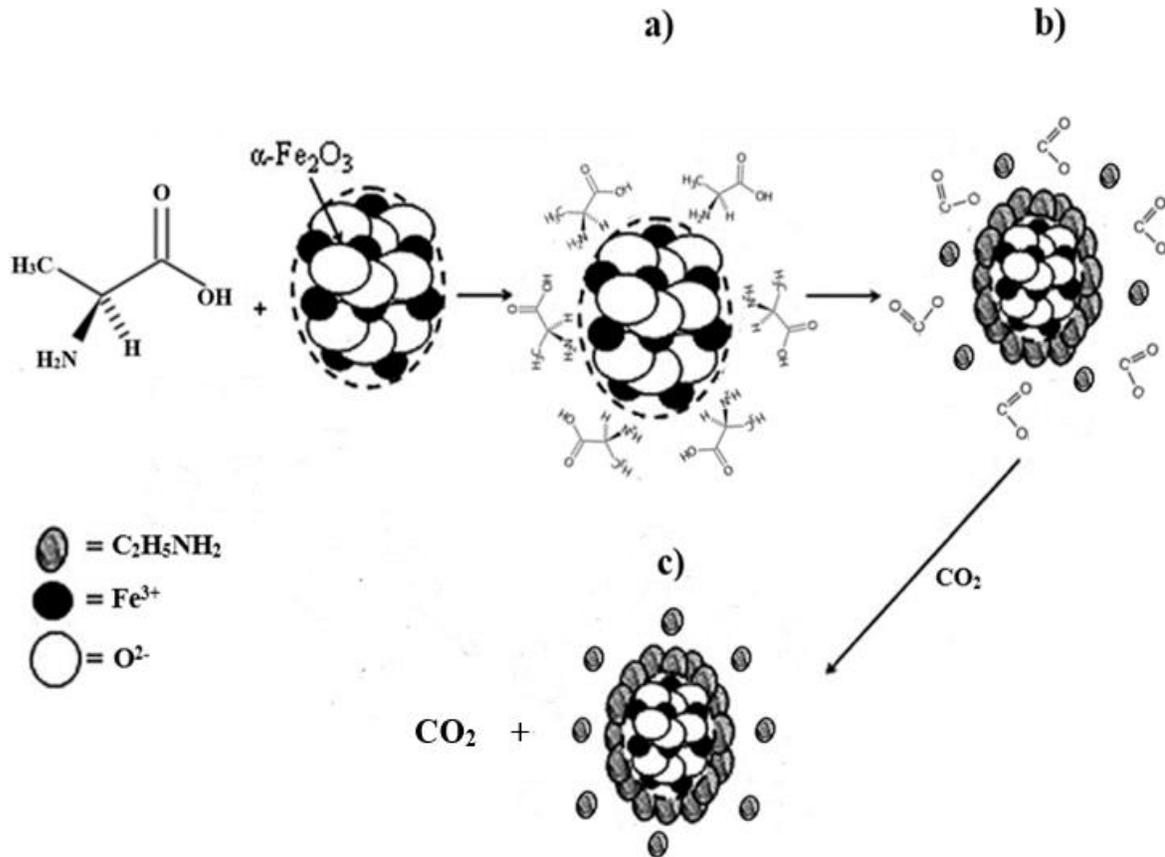


Figura 5. 2. Esquema propuesto para la reacción de catálisis heterogénea oxidativa entre la L-alanina y la hematita. a) Interacción entre la L-alanina y la superficie de hematita; b) proceso de descarboxilación debido a la catálisis por parte del Fe³⁺; y c) se genera la quimisorción de la amina producida (etilamina) como producto, además de CO₂. Adaptado de: (Sharghi *et al.*, 2010).

Es importante mencionar que el proceso de catálisis heterogénea oxidativa observado, salvo en un caso (pH 2 – sin O₂), pudo llevarse a cabo bajo los tres distintos valores de pH (2, 6 y 9) y en presencia o ausencia de O₂; aunque sin esta molécula, el porcentaje de adsorción disminuyó considerablemente, mostrando su relevancia para llevarse a cabo la catálisis. De esta manera, para que se produjera el proceso de catálisis heterogénea oxidativa, el hierro presente en el sistema debe ser Fe⁺³, por lo que posiblemente los experimentos realizados en ausencia de oxígeno evitaban tener en gran medida Fe⁺³, disminuyendo así el

porcentaje de adsorción observado en todos los casos y nulo en los experimentos llevados a cabo a pH 2 y ausencia de O₂.

De igual modo, para poder comprender los resultados obtenidos, es necesario conocer el comportamiento de las cargas que presentan tanto la hematita como la alanina. Así, en la **(Figura 5. 3)** un diagrama en el que se muestra que la hematita es estable en casi todos los ambientes, mientras que los minerales de pirita, hematita, magnetita y siderita son estables únicamente en ambientes reductores o alcalinos y dependen del ión sulfhídrico (S²⁻) y carbonato (CO₃²⁻) en la solución (Hernández, 2018), además, se ha visto que a valores bajos de pH 5 y del potencial redox se favorecen las formas ferrosas (Fe²⁺); pH de 8 o valores redox se crea un ambiente estable para el hierro férrico (Fe³⁺) (Acevedo-Sandoval *et al.*, 2004).

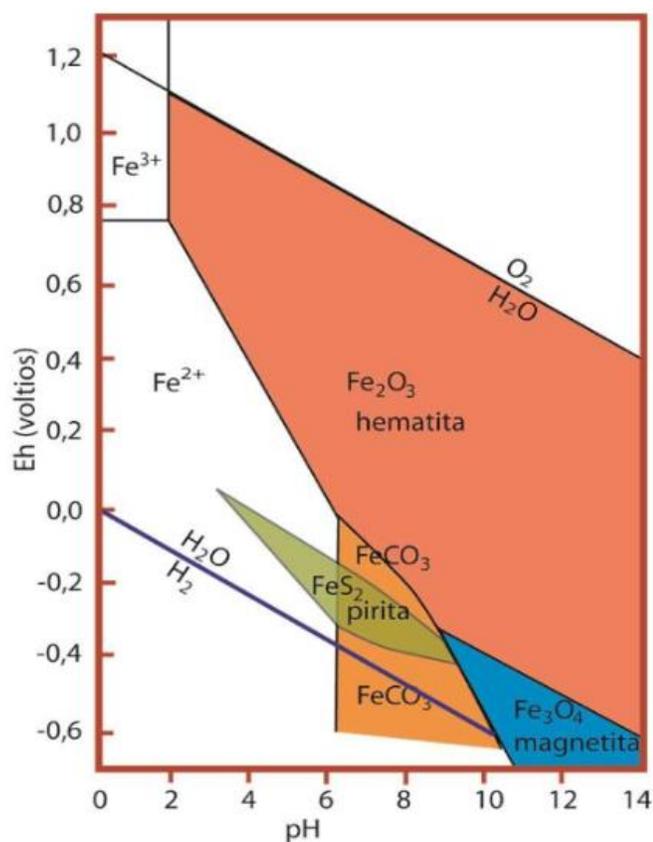


Figura 5. 3. Diagrama de equilibrio de minerales de hierro (pH – Eh), así como los campos de estabilidad del ión ferroso (Fe²⁺) y férrico (Fe³⁺). Tomado de: (Hernández, 2018).

Por su parte, como se puede apreciar en la (Figura 5. 4), y en su curva de titulación (Figura 1. 14), la alanina se encuentra cargada positivamente bajo condiciones ácidas, a un pH neutro su carga es neutra, mientras que, en un medio reducido, su carga es negativa (Figura 5. 5). De esta forma, en un pH de 2.3, a pesar de que la L-alanina se encuentra en su forma catiónica, el aminoácido también conserva aún su forma zwitteriónica y, por el contrario, a pH 9.7, la forma aniónica está presente, así como la zwitteriónica, mientras que, en un pH de 6, la L-alanina está sólo en su forma zwitteriónica (Figura 5. 4).

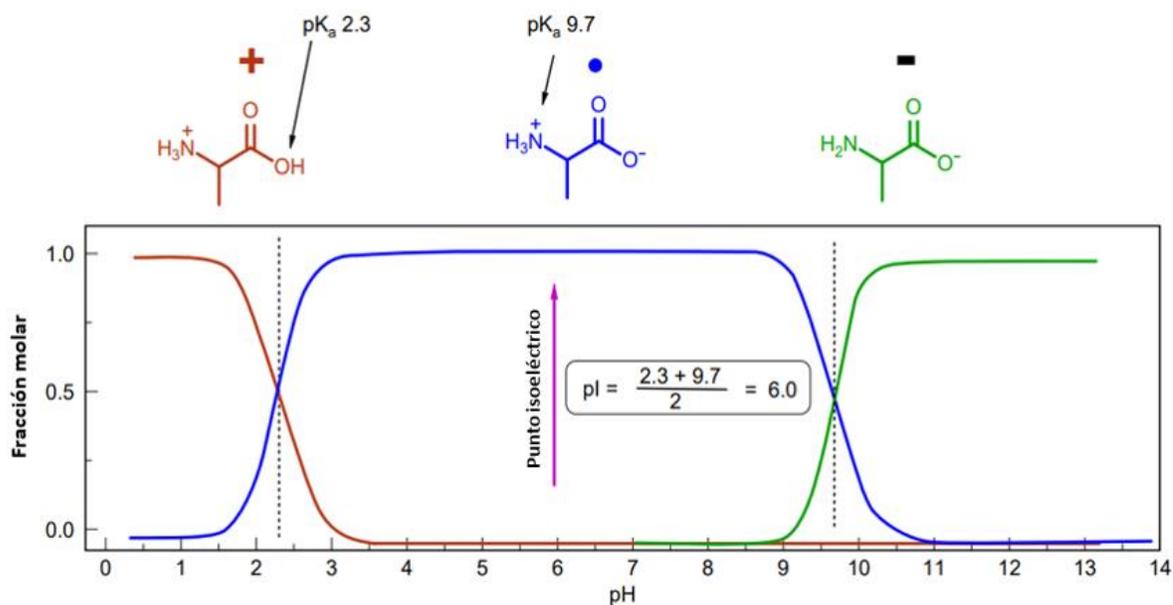


Figura 5. 4. Diagrama de especies de la alanina para la determinación de su punto isoeléctrico. Modificado de: <https://www2.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/isoelectric-point.pdf>.

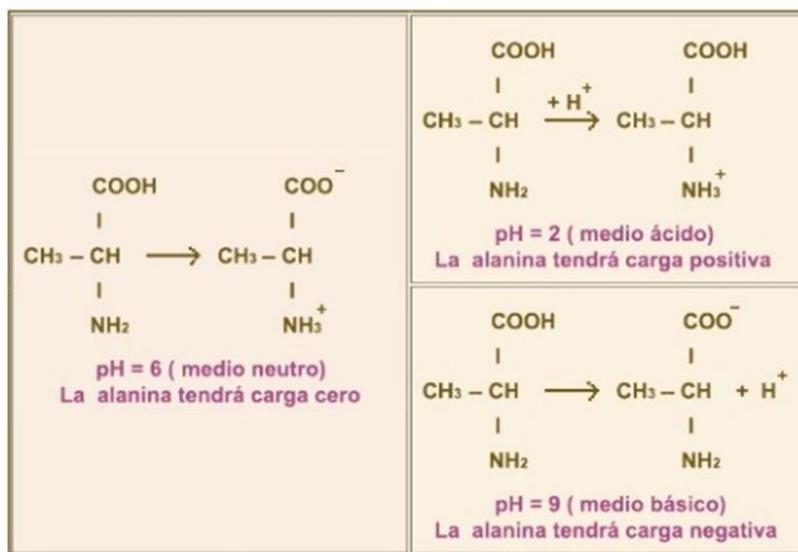


Figura 5. 5. Comportamiento de las cargas de la alanina en un medio ácido, neutro y básico. Tomado de: (Velasco Santos *et al.*, 2003).

Conociendo esto, para la explicación de los resultados obtenidos se propone lo siguiente:

a) Catálisis heterogénea oxidativa bajo pH 2:

La condición en la que no se favoreció el proceso de catálisis fue la que se llevó a cabo a pH 2 y sin O₂. Esto podría explicarse ya que a pH 2, la hematita se encuentra fuera del intervalo de pH 5 - 9.5 para el cual el pzc es neutro, sugiriendo una carga superficial positiva (obtenida a pH ácidos) y afectando la capacidad adsorbente de la L-alanina en el mineral, debido a que este mismo valor de pH es el límite a partir del cual el aminoácido comienza a estar cargado positivamente, es decir, en su forma catiónica (**Figura 5. 4 y Figura 5. 5**); además de que, bajo condiciones ácidas, como se mencionó anteriormente, se favorecen las formas ferrosas, por lo que el Fe³⁺ cambia su estado de oxidación a Fe²⁺ (favorecido además por la ausencia de O₂), estado en el cual la catálisis heterogénea oxidativa y el proceso de

descarboxilación no se llevan a cabo, tal y como se observó en los experimentos con cloruros de hierro, donde la L-alanina no interaccionó con el FeCl_2 , donde el hierro se encuentra como Fe^{2+} .

Para el caso de los experimentos realizados a un pH de 2, pero con O_2 , se propone que el promedio de porcentaje de adsorción alcanzado (33.512%) se debió a que la presencia de O_2 mantuvo el estado de oxidación del hierro en Fe^{3+} presente inicialmente en la hematita a pesar de que como se dijo, bajo estas condiciones ácidas se favorece el Fe^{2+} , así como que la adsorción no se llevó a cabo por cargas formales, sino más bien por interacciones débiles como las fuerzas de Van der Waals.

b) Catálisis heterogénea oxidativa bajo pH 6:

Por otro lado, el hecho de que los mayores porcentajes de adsorciones de L-alanina sobre la hematita se produjeran en los experimentos realizados bajo condiciones de pH 6 en presencia y ausencia de O_2 (66.783% y 15% respectivamente) y la catálisis heterogénea oxidativa se pudiera llevar a cabo, se atribuye a que el aminoácido se encuentra con carga neutra, es decir, en su forma zwitteriónica (**Figura 5. 4 y Figura 5. 5**) y la carga del mineral también es neutra, por lo que la adsorción debida a cargas formales es posible, además de las interacciones por Van der Waals que igualmente se pueden producir.

c) Catálisis heterogénea oxidativa bajo pH 9:

Finalmente, en los experimentos bajo pH 9 (en un medio básico), la L-alanina se encuentra en su forma aniónica, pero la forma zwitteriónica aún predomina (**Figura 5. 4 y**

Figura 5. 5), así como que, bajo estas condiciones de pH, la hematita posee carga negativa, además de generarse un ambiente estable para ión férrico (Fe^{3+}), lo cual explicaría por qué a pesar de que tanto en el aminoácido como en el mineral hay presencia de cargas negativas (como sucede en un medio ácido, pero con cargas positivas), existe una interacción entre ambos y se genera la catálisis, ya que como se vio en los experimentos con cloruros este ión del hierro es el que favorece la descarboxilación a través de la catálisis heterogénea oxidativa.

Debido a ello, los porcentajes de adsorción observados (48.833% con O_2 y 10.833% sin O_2) se explicarían nuevamente por fuerzas de atracción débiles como las Van der Waals, y en el caso de un porcentaje de adsorción mayor con O_2 es debido a que el ión Fe^{3+} es aún más estable que en su ausencia.

De este modo, las variaciones del pH estudiadas y la presencia o ausencia de O_2 fueron de gran importancia debido a que las condiciones que se creaban cambiaban las cargas netas de la superficie (hematita) y de la parte acuosa (disolución de L-alanina), por lo que la dinámica entre la interface acuoso/sólido, se modificaba en mayor o menor medida. Así, de acuerdo con los resultados, se puede decir que a pH 6, la hematita se encuentra con la carga superficial neutra que le permite adsorber más la especie zwitterion de la L-alanina, mientras que a pH 9 y pH 2 no se favorecen las cargas presentes tanto de la L-alanina como de la superficie, llevándose a cabo los procesos de interacción mediante interacciones débiles tales como las fuerzas de Van der Waals.

El segundo aspecto por considerar, y que se mencionó anteriormente, es que los procesos catalíticos heterogéneos oxidativos están regidos por un sistema en el que está presente el sistema Eh-pH (potencial de reducción y pH). Valores bajos de pH 5 y el potencial

de reducción del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ favorecen las formas ferrosas (Acevedo-Sandoval *et al.* 2004); por lo tanto, a pH 2 el estado de oxidación del hierro es +2. Entonces, en el experimento que se realizó bajo este valor de pH, la especie mayoritaria pudo ser Fe^{+2} y al estar ausente el O_2 , no existió Fe^{+3} que pudiera actuar en los procesos de catálisis, mientras que a pH básico, el ambiente favorece el estado de oxidación del hierro +3, explicándose porque aquí hubo una mayor absorción de L-alanina a pesar de que las cargas entre la superficie y la parte acuosa fueran negativas, así como que al estar presente el O_2 en este pH básico, contribuyó a una mayor presencia del Fe^{3+} respecto a cuando no estuvo, y por tanto, se adsorbió en menor medida en estas circunstancias.

Con base en estos resultados, se puede decir que el proceso de descarboxilación ocurre al poner en contacto la L-alanina con la hematita debido a que se lleva a cabo una catálisis heterogénea oxidativa, proceso que ocurrió en los tres valores de pH, a excepción de cuando este proceso se lleva a cabo a pH 2 sin O_2 donde no se lleva a cabo una interacción entre la fase orgánica con el mineral. Así, para este último caso, no se observó un proceso de adsorción de L-alanina a la hematita y, por tanto, no hubo producción de etilamina y CO_2 , esto debido a que a esas condiciones en el medio solo existe Fe^{+2} , el cual no puede oxidarse a Fe^{+3} por no haber presencia de oxígeno. Sin embargo, el que a pH 2 y en ausencia de O_2 no se adsorba la hematita, y, por consiguiente, la catálisis heterogénea no se llevó a cabo, es un resultado importante si se relacionan esas características fisicoquímicas con aquellos ambientes terrestres o extraterrestres que presenten estas condiciones.

Es por ello, que la relevancia que tienen los resultados obtenidos en este estudio es que se demuestra la capacidad catalítica del hierro (en este caso del Fe^{3+} que está presente en la hematita) en ambientes con diferentes valores de pH y con la presencia o ausencia de O_2 como pudieron ser algunos sitios primigenios. Estas superficies sólidas podrían haber

participado en procesos catalíticos produciendo otros compuestos químicos relevantes para la química prebiótica: la etilamina, que puede ser considerada un precursor para la síntesis de bases nitrogenadas; y CO_2 , importante tanto para sistemas bióticos como abióticos, destacando así la importancia que tuvieron los minerales para el origen de la vida y los posibles procesos químicos que se pudieron o pueden llevarse a cabo en otros cuerpos extraterrestres ya que en últimos estudios se ha encontrado a la etilamina en cometas y condritas carbonáceas, mientras que el CO_2 también se ha identificado en cuerpos extraterrestres y en nubes moleculares interestelares.

Como se mencionó anteriormente, en los resultados se muestra que el pH y la presencia o ausencia de O_2 influyen en el porcentaje de adsorción e interacción entre la fase orgánica y el sólido, afectando por tanto la producción de etilamina y CO_2 , por lo que en estudios de química prebióticas estas dos variables fisicoquímicas deben ser consideradas para plantear un sistema plausible en donde se llevaron a cabo los procesos prebióticos en la Tierra o en otros planetas. Es por ello que, en este trabajo se llevaron a cabo los experimentos a distintos valores de pH para así entender el comportamiento de la L-alanina con la hematita bajo condiciones que pueden estar presentes en los cuerpos extraterrestres donde se sugiere o ha sido ya confirmada la existencia de L-alanina, hematita o ambas.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

Después de estudiar el comportamiento que se lleva a cabo entre la L-alanina con la hematita en función del tiempo, del pH y de la presencia o ausencia de O₂, se pudo determinar que sí existió una interacción entre este aminoácido y el mineral.

Los resultados presentados muestran que la L-alanina se adsorbe sobre la superficie del mineral, teniendo lugar un proceso de catálisis heterogénea oxidativa promovida por el Fe³⁺ presente en el sistema. Esta catálisis da como resultado que la L-alanina se descarboxile, generando como productos etilamina y CO₂, los dos detectados por GC-MS, en donde se obtuvo el patrón de fragmentación característico de ambos, así como por FT-IR-ATR, a partir de los espectros resultantes en presencia de O₂ (en los cuales se obtuvieron los mayores porcentajes de adsorción), ya que se observaron las bandas características del grupo metilo (-CH₃) a los 2,800-3,000 cm⁻¹ y a los 1,380 cm⁻¹ y metileno (-CH₂) en los 1,470 cm⁻¹, además de estar ausentes las bandas del grupo carboxilo (-COOH), el cual se habría eliminado de la L-alanina en forma de CO₂ (proceso de descarboxilación), produciéndose así la etilamina.

Es de esta forma, como gracias a los datos recabados, se pudo determinar que el tiempo contemplado en este estudio (0.5 min a 90 min) no influyó de manera significativa en este proceso de catálisis debido a que no se observaron cambios importantes en el porcentaje de adsorción de la L-alanina en la hematita (a excepción de las condiciones realizadas a un pH 6 y sin O₂). Por otra parte, el O₂ influyó significativamente en el porcentaje de adsorción de la L-alanina para los tres distintos valores de pH, mostrando su importancia para este proceso, ya que del oxígeno podría depender el estado de oxidación del hierro, siendo favorable el Fe⁺³ para el proceso catalítico. Finalmente, el valor de pH también influyó significativamente

en el porcentaje de adsorción de la L-alanina por las cargas que se generaban tanto en el mineral como en el aminoácido en condiciones ácidas, neutras y básicas. De esta manera, el pH 6 fue el que más favoreció la adsorción de la L-alanina con su forma zwitteriónica (66.78% con O₂ - 15% sin O₂), seguido del pH 9 donde la L-alanina se encontraba tanto como anión y zwitterión (48.83% con O₂ - 10.83% sin O₂) y finalmente, el pH 2 con la L-alanina en forma catiónica y zwitteriónica (33.51% con O₂ - 0% sin O₂); por lo tanto, el porcentaje de adsorción en función del pH queda de la siguiente manera:

$$\text{pH } 2 < \text{pH } 9 < \text{pH } 6$$

De este modo, considerando las condiciones que se cree estuvieron presentes en la Tierra primigenia vistas en la (**sección 1. 3. 2**), sería plausible la existencia de óxidos de hierro en diferentes ambientes primigenios. La hematita podría haber estado presente en los océanos primigenios debido a los valores de acidez que tenían (pH 4.8 – 6.5). Además, los óxidos de hierro también se presentarían en sistemas hidrotermales (donde se pueden encontrar en condiciones básicas o alcalinas), y, a pesar de que el Fe²⁺ sería el más abundante en esos sitios, este se podría haberse oxidado a Fe³⁺ a través de la fotooxidación por UV en condiciones ácidas, neutras y alcalinas, a pesar de la ausencia de O₂ en la atmósfera primigenia. Por lo que el Fe⁺³ podría haber estado disponible en diferentes ambientes primigenios, aún sin la presencia de O₂. Igualmente, la hematita ha sido detectada, o se propone su existencia en otros cuerpos extraterrestres, entre ellos Marte, la Luna y Venus, o como producto de alteración de meteoritas por lo que los procesos estudiados podrían llevarse a cabo en otras partes del Universo. Es así, como las condiciones simuladas en este trabajo también tienen relevancia, para ambientes en Marte, donde la fotooxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺ por parte de los rayos UV también se llevaría a cabo y se han encontrado depósitos de hematita (**sección 1. 4. 3 y 1. 4. 5. 2**).

Igualmente, la L-alanina pudo haber estado presente en diferentes ambientes primigenios debido a que ha sido identificada como producto de diferentes vías de síntesis prebióticas. Por ejemplo, en el experimento de Miller; a través de la síntesis de Strecker, proceso químico que pudo ser muy importante en la síntesis de aminoácidos en la Tierra primigenia (**Figura 1. 30**) y en ambientes extraterrestres como en las tolinas de Titán y Tritón (**sección 1. 2. 4. 3**), asteroides y cometas, en donde además podría generarse a partir de otros aminoácidos como la glicina cuya presencia en estos objetos ya ha sido confirmada como es el caso del cometa Wild 2 (**sección 1. 2. 4. 1**). Por lo tanto, la alanina pudo estar presente en la Tierra primigenia por ser producto de procesos prebióticos terrestres, o bien, pudo ser acarreada por cuerpos extraterrestres en el periodo de bombardeo.

Una vez estando presente la alanina y la hematita en la Tierra primigenia, se pudieron llevar a cabo procesos catalíticos como los mostrados en este trabajo para obtener así, etilamina y CO₂, los cuales pudieron ser materia prima de algunos otros procesos relevantes y no exclusivos de la Tierra primigenia.

Es así, como nuestras perspectivas para este trabajo sería incluir alguna fuente de energía como pudiera ser calor, radiación ionizante o radiación UV, lo cual nos permitiría ver si una vez que se sorbe la etilamina al sólido, esta puede desorberse y así estar disponible para otros procesos o si se lleva a cabo alguna otra reacción, ya que como se mencionó en la introducción, entre los requisitos que se consideran esenciales para el origen de la vida son un medio acuoso, disponibilidad de compuestos orgánicos y fuentes de energía, por lo que este último elemento sería de gran importancia incluirlo también en este estudio debido a que como se desarrolló a lo largo de la (**sección 1. 6**), las fuentes de energía son relevantes en todo ambiente primigenio, pueden promover la interacción entre los compuestos orgánicos y minerales, la formación de moléculas más complejas y están disponibles en todo el Universo.

REFERENCIAS

- Acevedo-Sandoval, O., Ortiz-Hernández, E., Cruz-Sánchez, M., & Cruz-Chávez, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, 22(4), 485–497. <https://www.redalyc.org/pdf/573/57311096013.pdf>.
- Adamala, K., & Szostak, J. W. (2013). Competition between model protocells driven by an encapsulated catalyst. *Nature Chemistry*, 5(6), 495–501. <https://doi.org/10.1038/nchem.1650>.
- Adegoke, H. I., AmooAdekola, F., Fatoki, O. S., & Ximba, B. J. (2014). Adsorption of Cr (VI) on synthetic hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles of different morphologies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 142–154. <https://doi.org/10.1007/S11814-013-0204-7>.
- Aiba, S., Takamatsu, N., Sasai, T., Tokunaga, Y., & Kawasaki, T. (2016). Replication of α -amino acids via Strecker synthesis with amplification and multiplication of chiral intermediate aminonitriles. *Chemical Communications*, 52(72), 10834–10837. <https://doi.org/10.1039/C6CC05544C>.
- Allen, C. C., Westall, F., & Schelble, R. T. (2001). Importance of a martian hematite site for astrobiology. *Astrobiology*, 1(1), 111–123. <https://doi.org/10.1089/153110701750137495>.
- Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J. J., Bieler, A., Bochslers, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M. R., Cottin, H., De Keyser, J., Dhooghe, F., Fiethe, B., Fuselier, S. A., Gasc, S., Gombosi, T. I., Hansen, K. C., Haessig, M., Jäckel, A., ... Würz, P. (2016). Prebiotic chemicals-amino acid and phosphorus in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science Advances*, 2(5), e1600285. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600285>.
- Andersen, A. C., & Haack, H. (2005). Carbonaceous chondrites: Tracers of the prebiotic chemical evolution of the Solar System. *International Journal of Astrobiology*, 4(1), 13–17. <https://doi.org/10.1017/S1473550405002491>.
- Andrew Knoll & John Grotzinger. (2006). Water on Mars and the Prospect of Martian Life. *Elements*, 2, 169–173. <https://personal.ems.psu.edu/~cjm38/540/KnollandGrotzinger2006.pdf>.
- Arias, C. P. (2012). *Adsorción de aniones sobre un suelo ferrálico: Análisis de la contribución de los óxidos de hierro TESIS DOCTORAL*. 244.
- Arora, A. K., Tomar, V., Aarti, Venkateswararao, K. T., & Kamaluddin. (2007). Haematite–water system on Mars and its possible role in chemical evolution. *International Journal of Astrobiology*, 6(4), 267–271. <https://doi.org/10.1017/S1473550407003825>.
- Avalos, T. L. C. F. (2006). *Adsorción de Moléculas en Superficies* (p. 10). Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ayora Salvo, V. (2013). *Estudio experimental del sistema Hematita/Fosfato para su*

aplicación a la fertilización de suelos agrícolas (p. 95).

- Bada, J. L., & Korenaga, J. (2018a). Exposed Areas Above Sea Level on Earth >3.5 Gyr Ago: Implications for Prebiotic and Primitive Biotic Chemistry. *Life (Basel, Switzerland)*, 8(4). <https://doi.org/10.3390/life8040055>.
- Bada, J. L., & Korenaga, J. (2018b). Exposed areas above sea level on earth >3.5 Gyr ago: Implications for prebiotic and primitive biotic chemistry. *Life*, 8(4). <https://doi.org/10.3390/life8040055>.
- Bada, J. L., Miller, «urey Y, & Que En, R. (2015). UNO DE LOS EXPERIMENTOS MÁS IMPORTANTES DEL SIGLO XX STANLEY MILLER Y EL ORIGEN DE LA QUÍMICA PREBIÓTICA. *MÈTODE Science Studies Journal*. <https://doi.org/10.7203/metode.6.4994>.
- Barge, L. M., Flores, E., Baum, M. M., Vandervelde, D. G., & Russell, M. J. (2019). Redox and pH gradients drive amino acid synthesis in iron oxyhydroxide mineral systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(11), 4828–4833. <https://doi.org/10.1073/pnas.1812098116>.
- Bassez, M. P. (2018). Water near its Supercritical Point and at Alkaline pH for the Production of Ferric Oxides and Silicates in Anoxic Conditions. A New Hypothesis for the Synthesis of Minerals Observed in Banded Iron Formations and for the Related Geobiotropic Chemistry inside Fluid Inclusions. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 48(3), 289–320. <https://doi.org/10.1007/s11084-018-9560-y>.
- Begg, G. C., Griffin, W. L., O'reilly, S. Y., & Natapov, L. (2010). *THE LITHOSPHERE, GEODYNAMICS AND METALLOGENY OF EARLY EARTH*. <http://gemoc.mq.edu.au/Abstracts/Abs2010/5IASbegg.pdf>.
- Bernal, J. D. (1949). The physical basis of life. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(9), 537–558. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/62/9/301>.
- Bernal, J. D. (1951). The physical basis of life. *Routledge and Paul*, 80.
- Berrones, M. de los Á., & Lascano, L. (2009). Síntesis de nanopartículas de hematita por el método de precipitación controlada. *Revista Politécnica, Quito: EPN*, 30(1), 91–99.
- Bickle, M. J. (1986). Implications of melting for stabilisation of the lithosphere and heat loss in the Archaean. *Earth and Planetary Science Letters*, 80(3–4), 314–324. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90113-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90113-5).
- Boiteau, L., & Pascal, R. (2011). Energy Sources, Self-organization, and the Origin of Life. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 41(1), 23–33. <https://doi.org/10.1007/s11084-010-9209-y>.
- Botta, O., & Bada, J. L. (2002). Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics*, 23(5), 411–467. <https://doi.org/10.1023/A:1020139302770>.
- Braterman, P. S., Cairns-Smith, A. G., & Sloper, R. W. (1983). Photo-oxidation of hydrated Fe²⁺-significance for banded iron formations. *Nature*, 303(5913), 163–164. <https://doi.org/10.1038/303163A0>.

- Braterman, P. S., Cairns-Smith, A. G., Sloper, R. W., Truscott, T. G., & Craw, M. (1984). Photo-oxidation of iron(II) in water between pH 7.5 and 4.0. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 7, 1441–1445. <https://doi.org/10.1039/DT9840001441>.
- Bregestovski, P. D. (2015). “RNA World”, a highly improbable scenario of the origin and early evolution of life on earth. *Journal of Evolutionary Biochemistry and Physiology*, 51(1), 72–84. <https://doi.org/10.1134/S0022093015010111>.
- Buddhue, J. . (1957). The Oxidation and Weathering of Meteorites. *University of New Mexico Press*, 3, 61.
- Cairns-Smith, A. G. (1978). Precambrian solution photochemistry, Inverse Segregation, and banded Iron Formations [7]. In *Nature* (Vol. 276, Issue 5690, pp. 807–808). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/276807a0>.
- Calvin, M. (1955). *Title Chemical Evolution and the Origin of Life*. <https://escholarship.org/uc/item/6c258066>.
- Calvin, W. M., Shoffner, J. D., Johnson, J. R., Knoll, A. H., Pocock, J. M., Squyres, S. W., Weitz, C. M., Arvidson, R. E., Bell, J. F., Christensen, P. R., de Souza, P. A., Farrand, W. H., Glotch, T. D., Herkenhoff, K. E., Jolliff, B. L., Knudson, A. T., McLennan, S. M., Rogers, A. D., & Thompson, S. D. (2008). Hematite spherules at Meridiani: Results from MI, Mini-TES, and Pancam. *Journal of Geophysical Research*, 113(E12), E12S37. <https://doi.org/10.1029/2007JE003048>.
- Camacho, K. (2017). *ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO*.
- Castaño, J. G., & Arroyave, C. (1998). La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de Metalurgia*, 34(3), 274–280. <https://doi.org/10.3989/REVMETALM.1998.V34.I3.794>.
- Čerović, L., Lefèvre, G., Jaubertie, A., Fédoroff, M., & Milonjić, S. (2009). Deposition of hematite particles on polypropylene walls in dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330(2), 284–291. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2008.10.079>.
- Chen, I. A., Roberts, R. W., & Szostak, J. W. (2004). The emergence of competition between model protocells. *Science*, 305(5689), 1474–1476. <https://doi.org/10.1126/science.1100757>.
- Christensen, P. R., Morris, R. V., Lane, M. D., Bandfield, J. L., & Malin, M. C. (2001). Global mapping of Martian hematite mineral deposits: Remnants of water-driven processes on early Mars. *Journal of Geophysical Research E: Planets*, 106(E10), 23873–23885. <https://doi.org/10.1029/2000JE001415>.
- Chyba, C., & Sagan, C. (1991). Electrical energy sources for organic synthesis on the early Earth. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere : The Journal of the International Society for the Study of the Origin of Life*, 21(1), 3–17. <https://doi.org/10.1007/BF01809509>.
- Chyba, C., & Sagan, C. (1992). Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: An inventory for the origins of life. In *Nature* (Vol. 355, Issue 6356, pp. 125–132). Nature Publishing Group.

<https://doi.org/10.1038/355125a0>.

- Cleaves, H. J. (2012). Prebiotic chemistry: what we know, what we don't. *Evolution: Education and Outreach*, 5(3), 342–360. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s12052-012-0443-9.pdf>.
- Cleaves, H. James, & Miller, S. L. (1998). Oceanic protection of prebiotic organic compounds from UV radiation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 95(13), 7260–7263. <https://doi.org/10.1073/pnas.95.13.7260>.
- Cleaves, H. James, Neish, C., Callahan, M. P., Parker, E., Fernández, F. M., & Dworkin, J. P. (2014). Amino acids generated from hydrated Titan tholins: Comparison with Miller-Urey electric discharge products. *Icarus*, 237, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.04.042>.
- Cloos, M. (1993). Lithospheric buoyancy and collisional orogenesis: subduction of oceanic plateaus, continental margins, island arcs, spreading ridges, and seamounts. *Geological Society of America Bulletin*, 105(6), 715–737. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1993\)105<0715:LBACOS>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1993)105<0715:LBACOS>2.3.CO;2).
- Cochran, A. L., Levasseur-Regourd, A. C., Cordiner, M., Hadamcik, E., Lasue, J., Gicquel, A., Schleicher, D. G., Charnley, S. B., Mumma, M. J., Paganini, L., Bockelée-Morvan, D., Biver, N., & Kuan, Y. J. (2015). The Composition of Comets. In *Space Science Reviews* (Vol. 197, Issues 1–4, pp. 9–46). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s11214-015-0183-6>.
- Cockell, C. S. (2006). The origin and emergence of life under impact bombardment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361(1474), 1845–1855. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1908>.
- Cockell, C. S., & Lee, P. (2002). The biology of impact craters - A review. In *Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 77, Issue 3, pp. 279–310). <https://doi.org/10.1017/S146479310100584X>.
- 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>.
- Colín-García, M., Heredia, A., Cordero, G., Camprubí, A., Negrón-Mendoza, A., Ortega-Gutiérrez, F., Beraldi, H., & 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>.
- Corliss, J. B. B. J. A. H. S. . (1981). An Hypothesis Concerning the Relationships Between Submarine Hot Springs and the Origin of Life on Earth. *Oceanología Acta*, 4, 59–69. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00245/35661/>.
- Cornell, R.M & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides* (2 nd). WILEY VCH.
- Criss, R. . (1999). *Principles of stable isotope distribution*. Oxford University Press.
- Cronin, J. R. (1976). ACID-LABILE AMINO ACID PRECURSORS IN THE. *Origins of*

Life, 7, 337–342.

- Cudennec, Y., & Lecerf, A. (2005). Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite. *Solid State Sciences*, 7(5), 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.02.002>.
- Cudennec, Y., & Lecerf, A. (2006). The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(3), 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.030>.
- Curo, N & Rojas, R. (2017). *OBTENCIÓN DE HEMATITA A PARTIR DE LA PRECIPITACIÓN SELECTIVA DE HIERRO PRESENTE EN EL DRENAJE ÁCIDO DE MINA PARA SU APLICACIÓN COMO ESMALTE EN CERÁMICAS* (p. 118). [http://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/UNCP/3768/Curo](http://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/UNCP/3768/Curo%20Gala-Rojas%20Romani.pdf?sequence=1&isAllowed=y) Gala-Rojas Romani.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- Damer, B., & Deamer, D. (2020). The hot spring hypothesis for an origin of life. *Astrobiology*, 20(4), 429–452. <https://doi.org/10.1089/ast.2019.2045>.
- de Castro Silva, F., Lima, L. C. B., Silva-Filho, E. C., Fonseca, M. G., Lambert, J. F., & Jaber, M. (2020). A comparative study of alanine adsorption and condensation to peptides in two clay minerals. *Applied Clay Science*, 192, 105617. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105617>.
- De Ronde, C. E. J., Channer, D. M. D., Faure, K., Bray, C. J., & Spooner, E. T. C. (1997). Fluid chemistry of Archean seafloor hydrothermal vents: Implications for the composition of circa 3.2 Ga seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19), 4025–4042. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00205-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00205-6).
- De Ronde, C. E. J., & Ebbesen, T. W. (1996). 3.2 b.y. of organic compound formation near sea-floor hot springs. *Geology*, 24(9), 791–794. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0791:BYOOCF>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0791:BYOOCF>2.3.CO;2).
- Deamer, D., Singaram, S., Rajamani, S., Kompanichenko, V., & Guggenheim, S. (2006). Self-assembly processes in the prebiotic environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361(1474), 1809–1818. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1905>.
- Derry, L. A., & Jacobsen, S. B. (1988). The Nd and Sr isotopic evolution of Proterozoic seawater. *Geophysical Research Letters*, 15(4), 397–400. <https://doi.org/10.1029/GL015i004p00397>.
- Dondi, D., Merli, D., Pretali, L., Fagnoni, M., Albin, A., & Serpone, N. (2007). Prebiotic chemistry: Chemical evolution of organics on the primitive Earth under simulated prebiotic conditions. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 6(11), 1210–1217. <https://doi.org/10.1039/b709813h>.
- dos Santos, R., Patel, M., Cuadros, J., & Martins, Z. (2016). Influence of mineralogy on the preservation of amino acids under simulated Mars conditions. *Icarus*, 277, 342–353. <https://doi.org/10.1016/J.ICARUS.2016.05.029>.
- Dotu, I. (2018). *Estructura, plegamiento y evolución del RNA Symmetry-breaking and*

oscillations in simple models for polymerization View project
Time-delay feedback in reaction-diffusion systems View project
<https://www.researchgate.net/publication/322553702>.

- Draganić, I. G., Draganić, Z. D., & Altiparmakov, D. (1983). Natural nuclear reactors and ionizing radiation in the Precambrian. *Precambrian Research*, 20(2–4), 283–298. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(83\)90077-3](https://doi.org/10.1016/0301-9268(83)90077-3).
- Draganić, Z. D. & D. I. (1971). The Radiation Chemistry of Water. In *Journal of Chemical Education* (Vol. 49, Issue 9). American Chemical Society: A494. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ed049pA494.2>.
- Dyar, M. D., Helbert, J., Cooper, R. F., Sklute, E. C., Maturilli, A., Mueller, N. T., Kappel, D., & Smrekar, S. E. (2021). Surface weathering on Venus: Constraints from kinetic, spectroscopic, and geochemical data. *Icarus*, 358, 114139. <https://doi.org/10.1016/J.ICARUS.2020.114139>.
- Ehrenfreund, P., & Sephton, M. A. (2006). Carbon molecules in space: From astrochemistry to astrobiology. *Faraday Discussions*, 133, 277–288. <https://doi.org/10.1039/b517676j>.
- Elsila, J. E., Glavin, D. P., & Dworkin, J. P. (2009). Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. In *Meteoritics & Planetary Science* (Vol. 44). <http://meteoritics.org>.
- Engel, M. H., & Macko, S. A. (1997). Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite. *Nature*, 389(6648), 265–268. <https://doi.org/10.1038/38460>.
- Espinosa, G. A., José, R., Rangel, M., San, L., & Potosí, S. L. P. (2007). *ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS (CN x y CST): REMOCIÓN DE CADMIO. (Tesis de)*(Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C, San Luis Potosí, México).
- Evered, D. F. (1974). Origin proposed for non-protein amino acids in meteorites. *Nature*, 252(5482), 388. <https://doi.org/10.1038/252388a0>.
- Fegley, B., Klingelhöfer, G., Brackett, R. A., Izenberg, N., Kremser, D. T., & Lodders, K. (1995). Basalt Oxidation and the Formation of Hematite on the Surface of Venus. *Icarus*, 118(2), 373–383. <https://doi.org/10.1006/ICAR.1995.1197>
- 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>.
- Filiberto, J., Trang, D., Treiman, A. H., & Gilmore, M. S. (2020). Present-day volcanism on Venus as evidenced from weathering rates of olivine. *Science Advances*, 6(1), eaax7445. <https://doi.org/10.1126/SCIADV.AAX7445>.
- Fitz, D., Reiner, H., & Rode, B. M. (2007). Chemical evolution toward the origin of life. *Pure and Applied Chemistry*, 79(12), 2101–2117. <https://doi.org/10.1351/pac200779122101>.

- Fontecilla-Camps, J. C. (2019). Geochemische Kontinuität und Katalysator/Cofaktor-Austausch für Ursprung und Evolution des Lebens. *Angewandte Chemie*, *131*(1), 42–48. <https://doi.org/10.1002/ange.201808438>.
- Fornaro, T., Boosman, A., Brucato, J. R., ten Kate, I. L., Siljeström, S., Poggiali, G., Steele, A., & Hazen, R. M. (2018). UV irradiation of biomarkers adsorbed on minerals under Martian-like conditions: Hints for life detection on Mars. *Icarus*, *313*, 38–60. <https://doi.org/10.1016/J.ICARUS.2018.05.001>.
- Fornaro, T., Brucato, J. R., Feuillie, C., Sverjensky, D. A., Hazen, R. M., Brunetto, R., D'Amore, M., & Barone, V. (2018). Binding of Nucleic Acid Components to the Serpentine-Hosted Hydrothermal Mineral Brucite. *Astrobiology*, *18*(8), 989–1007. <https://doi.org/10.1089/AST.2017.1784>.
- Fornaro, T., Steele, A., & Brucato, J. R. (2018). Catalytic/Protective Properties of Martian Minerals and Implications for Possible Origin of Life on Mars. *Life 2018, Vol. 8, Page 56*, *8*(4), 56. <https://doi.org/10.3390/LIFE8040056>.
- Fritz, D. (2018). Herramientas. *Revista BiCentenario. El Ayer y Hoy de México*, *41*. <http://revistabicentenario.com.mx/index.php/archivos/sumario-40-2/>
- Fry, B. (2006). *Stable isotope ecology*. Springer, New York.
- Galv ez, F. J. (2009). * cidos Nucleicos* (p. 26). Universidad Polit cnica de Valencia.
- Gaucher, E. A., Govindarajan, S., & Ganesh, O. K. (2008). Palaeotemperature trend for Precambrian life inferred from resurrected proteins. *Nature*, *451*(7179), 704–707. <https://doi.org/10.1038/nature06510>.
- Gault, D. E., Quaide, W. L., Oberbeck, V. R., Gault, D. E., Quaide, W. L., & Oberbeck, V. R. (1974). Impact cratering mechanics and structures. *Plug*, 177–189. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1974plug.nasa..177G/abstract>.
- Gilmore, M., Treiman, A., Helbert, J., & Smrekar, S. (2017). Venus Surface Composition Constrained by Observation and Experiment. *Space Science Reviews 2017 212:3*, *212*(3), 1511–1540. <https://doi.org/10.1007/S11214-017-0370-8>.
- Glavin, D. P., Dworkin, J. P., & Sandford, S. A. (2008). AUTHOR'S PROOF 399 Detection of cometary amines in samples returned by Stardust. In *Meteoritics & Planetary Science* (Vol. 43, Issue 2). <http://meteoritics.org>.
- Goldschmidt, V. M. (1952). Geochemical aspects of the origin of complex organic molecules on the Earth, as precursors to organic life. *New Biologist*, *12*, 97–105.
- Gómez-Caballero J. A & Pantoja-Alor, J. (2003). El origen de la vida desde un punto de vista geológico. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, *56*(1), 56–86.
- Gómez-Espinosa, C., Col n-García, M., & Negrón-Mendoza, A. (2015). The origin of life from a paleontological perspective, a review. In *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* (Vol. 67, Issue 3, pp. 413–420). Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. <https://doi.org/10.18268/BSGM2015v67n3a5>.
- Greenberg, J. M., & Li, A. (1999). MORPHOLOGICAL STRUCTURE AND CHEMICAL

COMPOSITION OF COMETARY NUCLEI AND DUST. *Space Science Reviews*, 90(1/2), 149–161. <https://doi.org/10.1023/A:1005298014670>.

- Guerrero, R & Berlanga, M. (2000). Isótopos estables: Fundamento y aplicaciones. *Actualidad de La Sociedad Española de Microbiología*, 30, 17–23. https://www.researchgate.net/publication/281367165_Isotopos_estables_fundamento_y_aplicaciones.
- Haleemat Iyabode Adegoke, Folahan Amoo Adekola, Olalekan Siyanbola Fatoki, B. J. X. (2013). Sorptive Interaction of Oxyanions with Iron Oxides: A Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(1), 7–24.
- Hawkesworth, C. J., Cawood, P. A., & Dhuime, B. (2016). Tectonics and crustal evolution. *GSA Today*, 26(9), 4–11. <https://doi.org/10.1130/GSATG272A.1>.
- Hawkesworth, C. J., Cawood, P. A., Dhuime, B., & Kemp, T. I. S. (2017). Earth's continental lithosphere through time. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 45(1), 169–198. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-063016-020525>.
- Hazen, R. M. (2013). *Chemical Evolution II: From the Origins of Life to Modern Society*. <https://doi.org/10.1021/bk-2009-1025.ch001>.
- 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 of the United States of America*, 98(10), 5487–5490. <https://doi.org/10.1073/pnas.101085998>.
- Hazen, R. M., Grew, E. S., Downs, R. T., Golden, J., & Hystad, G. (2015). Mineral ecology: Chance and necessity in the mineral diversity of terrestrial planets. *Canadian Mineralogist*, 53(2), 295–324. <https://doi.org/10.3749/CANMIN.1400086>.
- Hazen, R. M., Papineau, D., Downs, R. T., Ferry, J. M., McCoy, T. J., Sverjensky, D. A., & Yang, H. (2008). Mineral evolution. *American Mineralogist*, 93, 1693–1720. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2955>.
- Hazen, R. M., & Sverjensky, D. A. (2010). Mineral surfaces, geochemical complexities, and the origins of life. In *Cold Spring Harbor perspectives in biology* (Vol. 2, Issue 5). Cold Spring Harbor Laboratory Press. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a002162>.
- Herbillon, A. J. (1988). Introduction to the Surface Charge Properties of Iron Oxides and Oxidic Soils. *Iron in Soils and Clay Minerals*, 251–266. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4007-9_10.
- Hernández, J. (2018). *Rocas químicas y organógenas* (p. 26). <https://docplayer.es/79757566-Rocas-quimicas-rocas-quimicas-y-organogenas.html>
- Herrera, A. L. (1932). *CUADERNOS DE CULTURA La Plasmogenia Nueva ciencia del origen de la vida*. 6, 38. www.valencia.edu/~orilife.
- Hill, R. D. (1992). ON THE EARLY EARTH. In *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* (Vol. 22, pp. 277–285). Kluwer Academic Publishers. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF01810857.pdf>.

- Holland, H. D. (1984). *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*. Princeton University Press.
- Hordijk, W., Steel, M., & Kauffman, S. A. (2019). Molecular diversity required for the formation of autocatalytic sets. *Life*, 9(1). <https://doi.org/10.3390/life9010023>.
- Hsiao, C., Chou, I. C., Okafor, C. D., Bowman, J. C., O'Neill, E. B., Athavale, S. S., Petrov, A. S., Hud, N. V., Wartell, R. M., Harvey, S. C., & Williams, L. D. (2013). RNA with iron(II) as a cofactor catalyses electron transfer. *Nature Chemistry*, 5(6), 525–528. <https://doi.org/10.1038/NCHEM.1649>.
- Huber, C., & Wächtershäuser, G. (2003). Primordial reductive amination revisited. *Tetrahedron Letters*, 44(8), 1695–1697. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)02863-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)02863-0).
- Isley, A. E. (1995). Hydrothermal plumes and the delivery of iron to banded iron formation. *Journal of Geology*, 103(2), 169–185. <https://doi.org/10.1086/629734>.
- K. Misra, A., & E. Acosta-Maeda, T. (2018). Hematite Spherules on Mars. In *Mineralogy [Working Title]*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82583>.
- Kempe, S., & Degens, E. T. (1985). An early soda ocean? *Chemical Geology*, 53(1–2), 95–108. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(85\)90023-3](https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90023-3).
- Kenkmann, T., Collins, G., ... K. W.-... cratering: P., & 2013, U. (2013). The modification stage of crater formation. *Wiley Online Library*, 60–75. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118447307#page=104>.
- Khare, B. N., Sagan, C., Ogino, H., Nagy, B., Er, C., Schram, K. H., & Arakawa, E. T. (1986). Amino acids derived from Titan Tholins. *Icarus*, 68(1), 176–184. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(86\)90080-1](https://doi.org/10.1016/0019-1035(86)90080-1).
- Kimball, S. R., & Jefferson, L. S. (2006). New functions for amino acids: Effects on gene transcription and translation. *American Journal of Clinical Nutrition*, 83(2). <https://doi.org/10.1093/ajcn/83.2.500s>.
- Knauth, L. P., & Lowe, D. R. (1978). Oxygen isotope geochemistry of cherts from the Onverwacht Group (3.4 billion years), Transvaal, South Africa, with implications for secular variations in the isotopic composition of cherts. *Earth and Planetary Science Letters*, 41(2), 209–222. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(78\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(78)90011-0).
- Knauth, P. (1994). Petrogenesis of chert. *Review Mineral*, 29, 233–258.
- Koga, T., & Naraoka, H. (2017). A new family of extraterrestrial amino acids in the Murchison meteorite. *Scientific Reports*, 7(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00693-9>.
- Kounaves, S. P., Hecht, M. H., Kapit, J., Gospodinova, K., DeFlores, L., Quinn, R. C., Boynton, W. V., Clark, B. C., Catling, D. C., Hredzak, P., Ming, D. W., Moore, Q., Shusterman, J., Stroble, S., West, S. J., & Young, S. M. M. (2010). Wet Chemistry experiments on the 2007 Phoenix Mars Scout Lander mission: Data analysis and results. *Journal of Geophysical Research*, 115(1), E00E10.

<https://doi.org/10.1029/2009JE003424>.

- Krissansen-Totton, J., Arney, G. N., & Catling, D. C. (2018). Constraining the climate and ocean pH of the early Earth with a geological carbon cycle model. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(16), 4105–4110. <https://doi.org/10.1073/pnas.1721296115>.
- Kula, J., & Baldwin, S. L. (2012). On hematite as a target for dating aqueous conditions on Mars. *Planetary and Space Science*, 67(1), 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2012.03.005>.
- Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnampereuma, C., Kaplan, I. R., & Moore, C. (1970). Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the murchison meteorite. In *Nature* (Vol. 228, Issue 5275, pp. 923–926). Nature. <https://doi.org/10.1038/228923a0>.
- Kyte, F. (1996). A piece of the KT bolide? *Lunar and Planetary Science Conference*, 27, 717–718. <http://adsabs.harvard.edu/pdf/1996LPI...27..717K>.
- Lambert, J.-F. (2015). Origins of life: From the mineral to the biochemical world. *BIO Web of Conferences*, 4, 00012. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20150400012>.
- Large, R. R. (2021). Evolution of Earth's Atmosphere. In *Encyclopedia of Geology* (pp. 571–584). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.11853-6>.
- Lasne, J., Noblet, A., Szopa, C., Navarro-González, R., Cabane, M., Poch, O., Stalport, F., François, P., Atreya, S. K., & Coll, P. (2016). Oxidants at the surface of Mars: A review in light of recent exploration results. *Astrobiology*, 16(12), 977–996. <https://doi.org/10.1089/AST.2016.1502>.
- Lazcano-Araujo, A. (1994). *El origen de la vida: evolución química y evolución biológica* (3a ed). Trillas.
- Li, S., Lucey, P. G., Fraeman, A. A., Poppe, A. R., Sun, V. Z., Hurley, D. M., & Schultz, P. H. (2020). Widespread hematite at high latitudes of the Moon. *Science Advances*, 6(36), eaba1940. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba1940>.
- Li, Y., Kitadai, N., & Nakamura, R. (2018). Chemical Diversity of Metal Sulfide Minerals and Its Implications for the Origin of Life. *Life* 2018, Vol. 8, Page 46, 8(4), 46. <https://doi.org/10.3390/LIFE8040046>.
- Lopez, M. J., & Mohiuddin, S. S. (2020). Biochemistry, Essential Amino Acids. In *StatPearls*. StatPearls Publishing. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/32496725>.
- Lyons, J. R., Yung, Y. L., & Allen, M. (1992). Solar control of the upper atmosphere of Triton. *Science*, 256(5054), 204–206. <https://doi.org/10.1126/science.11540928>
- Ma, W. (2017). What does “the RNA world” mean to “the origin of life”? *Life*, 7(4), 49. <https://doi.org/10.3390/life7040049>.
- Malaterre, C. (2015). Chemical evolution and life. *BIO Web of Conferences*, 4, 00002. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20150400002>.

- Martín-Martínez, J. M. (1990). Adsorción física de gases y vapores por carbones. In *Universidad de Alicante* (Issue Secretariado de publicaciones, pp. 1–42).
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D., & Russell, M. J. (2008). Hydrothermal vents and the origin of life. In *Nature Reviews Microbiology* (Vol. 6, Issue 11, pp. 805–814). <https://doi.org/10.1038/nrmicro1991>.
- McDonald, G. D., Thompson, W. R., Heinrich, M., Khare, B. N., & Sagan, C. (1994). Chemical Investigation of Titan and Triton Tholins. *Icarus*, *108*(1), 137–145. <https://doi.org/10.1006/icar.1994.1046>.
- McLennan, S. M., Bell, J. F., Calvin, W. M., Christensen, P. R., Clark, B. C., de Souza, P. A., Farmer, J., Farrand, W. H., Fike, D. A., Gellert, R., Ghosh, A., Glotch, T. D., Grotzinger, J. P., Hahn, B., Herkenhoff, K. E., Hurowitz, J. A., Johnson, J. R., Johnson, S. S., Jolliff, B., ... Yen, A. (2005). Provenance and diagenesis of the evaporite-bearing Burns formation, Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, *240*(1), 95–121. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.041>.
- Meierhenrich, U. (2008). *Amino Acids and the Asymmetry of Life: Caught in the Act of Formation* (*Advances in Astrobiology and Biogeophysics*).
- Meléndez, A. (2008). *Sitio de absorción de guanina en montmorillonita de sodio* (pp. 1–98). Universidad Nacional Autónoma de México.
- Meléndez, Adriana. (2018). *SIMULACIÓN DE AMBIENTES PRIMIGENIOS PARA LA FORMACIÓN Y ESTABILIDAD DE COMPUESTOS DE IMPORTANCIA BIOLÓGICA: RELEVANCIA EN EVOLUCIÓN QUÍMICA*. 156.
- Miller, S. L. (1953). A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. In *Source: Science, New Series* (Vol. 117, Issue 3046).
- Miller, S. L. (1957). The mechanism of synthesis of amino acids by electric discharges. *BBA - Biochimica et Biophysica Acta*, *23*(C), 480–489. [https://doi.org/10.1016/0006-3002\(57\)90366-9](https://doi.org/10.1016/0006-3002(57)90366-9).
- Miller, S. L., & Urey, H. C. (1959). Organic compound synthesis on the primitive earth. *Science*, *130*(3370), 245–251. <https://doi.org/10.1126/science.130.3370.245>.
- Miller, S. L., Urey, H. C., & Oro, J. (1976). Journal of Molecular Evolution Synthesis Origin of Organic Compounds on the Primitive Earth and in Meteorites. In *J. Mol. Evol* (Vol. 9).
- Milshcheyn, D., Damer, B., Havig, J., & Deamer, D. (2018). Amphiphilic compounds assemble into membranous vesicles in hydrothermal hot spring water but not in seawater. *Life*, *8*(2). <https://doi.org/10.3390/life8020011>.
- Misra, A. K., Acosta-Maeda, T. E., Scott, E. R. D., & Sharma, S. K. (2014). Possible mechanism for explaining the origin and size distribution of Martian hematite spherules. *Planetary and Space Science*, *92*, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2014.01.020>.
- Mloszewska, A. M., Hugaard, R. N., Pecoits, E., & Konhauser, K. O. (2015). Banded Iron Formation. In *Encyclopedia of Astrobiology* (pp. 229–240). Springer Berlin Heidelberg.

https://doi.org/10.1007/978-3-662-44185-5_147.

- Moreno, S. (2015). 4. Aminoácidos y proteínas. In *Temas Selectos de Bioquímica General* (pp. 70–88). <https://dagus.unison.mx/smoreno/4 Aminoácidos y Proteínas.pdf>.
- Mueller, R. F. (1964). A chemical model for the lower atmosphere of Venus. *Icarus*, 3(4), 285–298. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(64\)90037-5](https://doi.org/10.1016/0019-1035(64)90037-5).
- Muir, A. H., Housley, R. M., Grant, R. W., Abdel-Gawad, M., & Blander, M. (1971). Mössbauer Investigation of Apollo 11 Lunar Samples. In *Proceedings of the Sixth Symposium on Mössbauer Effect Methodology New York City, January 25, 1970* (pp. 163–176). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3159-9_12.
- Murphy, J. B., Dostal, J., & Nance, R. D. (2009). *EARTH SYSTEM: STRUCTURE, DYNAMICS, AND MATERIALS*.
- Negron-Mendoza, A., & Ramos-Bernal, S. (2006). The Role of Clays in the Origin of Life. *Origins*, 181–194. https://doi.org/10.1007/1-4020-2522-X_12.
- Negron-Mendoza, Alicia, Ramos-Bernal, S., Colin-Garcia, M., & Heredia, A. (2016). CHEMICAL EVOLUTION: AN APPROACH FROM RADIATION CHEMISTRY. *RAD Association Journal*, 1(3), 159–164. <https://doi.org/10.21175/radj.2016.03.030>.
- Negrón Mendoza, A., Mosqueira, F. G., & Ramos Bernal, S. (2018). Evolución química y el origen de la vida. *Educación Química*, 15(4e), 328. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2004.4.66151>.
- Nikishin, A. M. (2011). The geological history and geodynamics of the Earth. *Moscow University Geology Bulletin*, 66(4), 225–241. <https://doi.org/10.3103/s0145875211040090>.
- 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>.
- Nunn, J. F. (1998). Evolution of the atmosphere. *Proceedings of the Geologists' Association*, 109(1), 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0016-7878\(98\)80001-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7878(98)80001-1).
- Ohkouchi, N., & Takano, Y. (2013). Organic Nitrogen: Sources, Fates, and Chemistry. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (Vol. 12, pp. 251–289). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01015-9>.
- Olson, J. M., & Pierson, B. K. (1986). Photosynthesis 3.5 thousand million years ago. *Photosynthesis Research*, 9(1–2), 251–259. <https://doi.org/10.1007/BF00029748>.
- Oparin, A. (2018). *El origen de la vida* (1a ed). BOEKMEXICO.
- Orgel, L. E. (1998). The origin of life-a review of facts and speculations. In *Trends in Biochemical Sciences* (Vol. 23, Issue 12, pp. 491–495). [https://doi.org/10.1016/S0968-0004\(98\)01300-0](https://doi.org/10.1016/S0968-0004(98)01300-0).
- Oró, J. (1961). Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive earth.

- Nature*, 190(4774), 389–390. <https://doi.org/10.1038/190389a0>.
- Osinski, G. R., Cockell, C. S., Pontefract, A., & Sapers, H. M. (2020a). The Role of Meteorite Impacts in the Origin of Life. In *Astrobiology* (Vol. 20, Issue 9, pp. 1121–1149). Mary Ann Liebert Inc. <https://doi.org/10.1089/ast.2019.2203>.
- Osinski, G. R., Cockell, C. S., Pontefract, A., & Sapers, H. M. (2020b). The Role of Meteorite Impacts in the Origin of Life. In *Astrobiology* (Vol. 20, Issue 9, pp. 1121–1149). Mary Ann Liebert Inc. <https://doi.org/10.1089/ast.2019.2203>.
- Pandey, P., Pant, C. K., Gururani, K., Arora, P., Kumar, S., Sharma, Y., Pathak, H. D., & Mehata, M. S. (2014). Surface Interaction of L-alanine on Hematite: An Astrobiological Implication. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 2013 43:4, 43(4), 331–339. <https://doi.org/10.1007/S11084-013-9351-4>.
- Parker, E. T., Cleaves, H. J., Dworkin, J. P., Glavin, D. P., Callahan, M., Aubrey, A., Lazcano, A., & Bada, J. L. (2011). Primordial synthesis of amines and amino acids in a 1958 Miller H₂S-rich spark discharge experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(14), 5526–5531. <https://doi.org/10.1073/pnas.1019191108>.
- Parker, Eric T., Cleaves, H. J., Dworkin, J. P., Glavin, D. P., Callahan, M., Aubrey, A., Lazcano, A., & Bada, J. L. (2011). Primordial synthesis of amines and amino acids in a 1958 Miller H₂S-rich spark discharge experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(14), 5526–5531. <https://doi.org/10.1073/pnas.1019191108>.
- Paula, D., Andrade, P., Marinho, R., & Boechat-Roberty, H. M. (2010). *Soft X-Rays Photostability of Amino Acids and Nucleobases in Extraterrestrial Environment Analogs*. <https://www.researchgate.net/publication/241425317>.
- Pearce, B. K. D., Tupper, A. S., Pudritz, R. E., & Higgs, P. G. (2018). Constraining the Time Interval for the Origin of Life on Earth. [https://Home.Liebertpub.Com/Ast,18\(3\),343–364](https://Home.Liebertpub.Com/Ast,18(3),343-364). <https://doi.org/10.1089/AST.2017.1674>.
- Perezgasga, L., & Silva, E. (2003). Abstracts of the Oral Presentations from the 13th International Conference on the Origin of Life Oaxaca, Mexico, June 30 to July 5, 2002. *Origins of Life and Evolution of Biospheres, The Journal of the International Astrobiology Society*, 33, 253. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2003OLEB...33..253P/abstract>.
- Petrat, F., Paluch, S., Dogruöz, E., Dörfler, P., Kirsch, M., Korth, H.-G., Sustmann, R., & De Groot, H. (2003). Reduction of Fe(III) Ions Complexed to Physiological Ligands by Lipoyl Dehydrogenase and Other Flavoenzymes in Vitro IMPLICATIONS FOR AN ENZYMATIC REDUCTION OF Fe(III) IONS OF THE LABILE IRON POOL*. *Journal of Biological Chemistry*, 278, 46403–46413. <https://doi.org/10.1074/jbc.M305291200>.
- Pinti, D. L. (2005). *The Origin and Evolution of the Oceans* (pp. 83–112). https://doi.org/10.1007/10913406_4.
- Pizzarello, S., & Cronin, J. R. (1998). Alanine enantiomers in the Murchison meteorite [7].

- In *Nature* (Vol. 394, Issue 6690, p. 236). Nature Publishing Group.
<https://doi.org/10.1038/28306>.
- Pla-García, J., & Salvan, C. M. (2017). La composición química de la atmósfera primitiva del planeta Tierra. *Anales de Química*, *113*(1), 16–26. www.rseq.org.
- Plumb, R. C., Bishop, J. L., & Edwards, J. O. (1993). The pH of Mars. In *Mars: Past, Present, and Future. Results from the MSATT Program*, 40–41. <http://adsabs.harvard.edu/pdf/1993mppf.proc...40P>.
- Ponnamperuma, C., & Gabel, N. W. (1968). Current status of chemical studies on the origin of life. *Space Life Sciences*, *1*(1), 64–96. <https://doi.org/10.1007/BF00924231>.
- Pope, K. O., Kieffer, S. W., & Ames, D. E. (2006). Impact melt sheet formation on Mars and its implication for hydrothermal systems and exobiology. *Icarus*, *183*(1), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.01.012>.
- Powner, M. W., Gerland, B., & Sutherland, J. D. (2009). Synthesis of activated pyrimidine ribonucleotides in prebiotically plausible conditions. *Nature*, *459*(7244), 239–242. <https://doi.org/10.1038/nature08013>.
- Prialnik, D., Benkhoff, J., Berlin, D., & Podolak, M. (2004). *Modeling the Structure and Activity of Comet Nuclei*.
- Prud'homme-Généreux, A., & Groenewoud, R. (2012). *The Molecular Origins of Life: Replication or Metabolism-First? Introductory Version Part I-What Is Life?*
- Quintana-Navarrete, J., & Colledge, D. (2019). Biopolítica y vida inorgánica: La plasmogenia de Alfonso Herrera. *Revista Hispanica Moderna*, *72*(1), 79–95. <https://doi.org/10.1353/RHM.2019.0009>.
- Ranjan, S., & Sasselov, D. D. (2016). Influence of the UV Environment on the Synthesis of Prebiotic Molecules. *Astrobiology*, *16*(1), 68–88. <https://doi.org/10.1089/ast.2015.1359>.
- Robert, F., & Chaussidon, M. (2006). A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts. *Nature*, *443*(7114), 969–972. <https://doi.org/10.1038/nature05239>.
- Roedder, E. (1984). Fluid Inclusions. In *Review in Mineralogy* (Vol. 12, p. 644). Mineralogical Society of America.
- Rosenberg, R. A., Abu Haija, M., & Ryan, P. J. (2008). Chiral-selective chemistry induced by spin-polarized secondary electrons from a magnetic substrate. *Physical Review Letters*, *101*(17), 178301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.178301>.
- Rubiera, P. (2018). *04. El Sistema Solar*. <https://medium.com/@paula.rubiera/04-el-sistema-solar-db9a2389e8ef>.
- Rubin, A. E. (1997). Mineralogy of meteorite groups. *Meteoritics and Planetary Science*, *32*(2), 231–247. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1997.tb01262.x>.
- Sagan, C., & Khare, B. N. (1979). Tholins: Organic chemistry of interstellar grains and gas.

Nature, 277(5692), 102–107. <https://doi.org/10.1038/277102a0>

- Saladino, R., Crestini, C., Costanzo, G., Negri, R., & Di Mauro, E. (2001). A possible prebiotic synthesis of purine, adenine, cytosine, and 4(3H)-pyrimidinone from formamide: Implications for the origin of life. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 9(5), 1249–1253. [https://doi.org/10.1016/S0968-0896\(00\)00340-0](https://doi.org/10.1016/S0968-0896(00)00340-0).
- Sancho, D. J. (1902). ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE CATÁLISIS. *OSTWALD: Physik. Z.*, 3(1), 313.
- Sarker, P. K., Takahashi, J. I., Obayashi, Y., Kaneko, T., & Kobayashi, K. (2013). Photo-alteration of hydantoins against UV light and its relevance to prebiotic chemistry. *Advances in Space Research*, 51(12), 2235–2240. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2013.01.029>.
- Saxena, P. P. (2010). On the possibility of gly and ala amino acids on Titan's surface. *Earth, Moon and Planets*, 106(2), 113–118. <https://doi.org/10.1007/s11038-010-9352-5>.
- Schoonen, M., Smirnov, A., & Cohn, C. (2004). A perspective on the role of minerals in prebiotic synthesis. *Ambio*, 33(8), 539–551. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-33.8.539>.
- Shanker, U., Bhushan, B., Bhattacharjee, G., & Kamaluddin. (2011). Formation of nucleobases from formamide in the presence of Iron oxides: Implication in chemical evolution and origin of life. *Astrobiology*, 11(3), 225–233. <https://doi.org/10.1089/AST.2010.0530>.
- Shanker, U., Bhushan, B., Bhattacharjee, G., & Kamaluddin. (2012). Oligomerization of Glycine and Alanine Catalyzed by Iron Oxides: Implications for Prebiotic Chemistry. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 42(1), 31–45. <https://doi.org/10.1007/S11084-012-9266-5>.
- Shanker, U., Bhushan, B., Bhattacharjee, G., Kamaluddin, Shanker, U., Bhushan, B., Bhattacharjee, G., & Kamaluddin. (2011). Formation of Nucleobases from Formamide in the Presence of Iron Oxides: Implication in Chemical Evolution and Origin of Life. *AsBio*, 11(3), 225–233. <https://doi.org/10.1089/AST.2010.0530>.
- Sharghi, H., Jokar, M., Doroodmand, M. M., & Khalifeh, R. (2010). Catalytic Friedel-Crafts acylation and benzylation of aromatic compounds using activated hematite as a novel heterogeneous catalyst. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 352(17), 3031–3044. <https://doi.org/10.1002/ADSC.201000319>.
- Shrimali, K., Jin, J., Hassas, B. V., Wang, X., & Miller, J. D. (2016). The surface state of hematite and its wetting characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 477, 16–24. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.05.030>.
- Silva, J. E. (2004). *ALFONSO LUIS HERRERA Y LA PLASMOGENIA: Estudio de las premisas experimentales sobre una teoría autótrofa del origen de la vida*. 113.
- Singleton, A. C., Osinski, G. R., McCausland, P. J. A., & Moser, D. E. (2011). Shock-induced changes in density and porosity in shock-metamorphosed crystalline rocks, Haughton impact structure, Canada. *Meteoritics & Planetary Science*, 46(11), 1774–1786.

<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01290.x>.

- Sleep, N. H., & Zahnle, K. (2001). Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 106(E1), 1373–1399. <https://doi.org/10.1029/2000JE001247>.
- Song, H., Jiang, G., Poulton, S. W., Wignall, P. B., Tong, J., Song, H., An, Z., Chu, D., Tian, L., She, Z., & Wang, C. (2017). The onset of widespread marine red beds and the evolution of ferruginous oceans. *Nature Communications*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00502-x>.
- Sowerby, S. J., Cohn, C. A., Heckl, W. M., & Holm, N. G. (2001). Differential adsorption of nucleic acid bases: Relevance to the origin of life. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(3), 820–822. <https://doi.org/10.1073/PNAS.98.3.820>.
- Stanley, M & Luczaj, A. (2015). *Earth System History* (4th ed). W. H. Freeman.
- Stiopkin, I. V., Zhang, Z. H., Eisenthal, K. B., & Heinz, T. F. (2001). Determination of the Point of Zero Charge of the Hematite/Water Interface. *APS March Meeting Abstracts*, N13-007.
- Strecker, A. (1850). Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper; *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 75(1), 27–45. <https://doi.org/10.1002/jlac.18500750103>.
- Stribling, R., & Miller, S. L. (1987). *ENERGY YIELDS FOR HYDROGEN CYANIDE AND FORMALDEHYDE SYNTHESIS: THE HCN AND AMINO ACID CONCENTRATIONS IN THE PRIMITIVE OCEAN*.
- Tarbuck, E & Lutgens, F. (2013). *Ciencias de la Tierra* (10 ed). Pearson.
- Taylor, L. A., & Burton, J. C. (1976). EXPERIMENTS ON THE STABILITY OF FeOOH ON THE SURFACE OF THE MOON. *Meteoritics*, 11(3), 225–230. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1976.tb00323.x>.
- Terada, K., Yokota, S., Saito, Y., Kitamura, N., Asamura, K., & Nishino, M. N. (2017). Biogenic oxygen from Earth transported to the Moon by a wind of magnetospheric ions. *Nature Astronomy*, 1, 0026. <https://doi.org/10.1038/s41550-016-0026>.
- Thompson, M. S., Zega, T. J., Becerra, P., Keane, J. T., & Byrne, S. (2016). The oxidation state of nanophase Fe particles in lunar soil: Implications for space weathering. *Meteoritics & Planetary Science*, 51(6), 1082–1095. <https://doi.org/10.1111/maps.12646>.
- Touret, J. L. R. (2003). Remnants of early Archaean hydrothermal methane and brines in pillow-breccia from the Isua Greenstone Belt, West Greenland. *Precambrian Research*, 126(3–4), 219–233. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(03\)00096-2](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(03)00096-2).
- Trainer, M. (2013). Atmospheric Prebiotic Chemistry and Organic Hazes. *Current Organic Chemistry*, 17(16), 1710–1723. <https://doi.org/10.2174/13852728113179990078>.
- Tuñón, I. (2020). *Catálisis Heterogénea y Cinética Electrodinámica*. 56. https://www.uv.es/tunon/QFIII/Nuevo_Tema_5.pdf.

- Van Kranendonk, M. J., Baumgartner, R., Djokic, T., Ota, T., Steller, L., Garbe, U., & Nakamura, E. (2021). Elements for the Origin of Life on Land: A Deep-Time Perspective from the Pilbara Craton of Western Australia. *Astrobiology*, *21*(1), 39–59. <https://doi.org/10.1089/ast.2019.2107>.
- Van Zuilen, M. A., Lepland, A., & Arrhenius, G. (2002). Reassessing the evidence for the earliest traces of life. *Nature*, *418*(6898), 627–630. <https://doi.org/10.1038/nature00934>.
- Vargas, M., Kashefi, K., Blunt-Harris, E. L., & Lovley, D. R. (1998). Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early earth. *Nature*, *395*(6697), 65–67. <https://doi.org/10.1038/25720>.
- Velasco Santos, J. M., López, M., Martín, R., & Núñez, S. (2003). 1. Composición química de los seres vivos. In *Biología* (p. 408). Editex. http://www.geopaloma.com/biologia_2b/unidades/soltem1.htm.
- Wächtershauser, G. (1990). Evolution of the first metabolic cycles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *87*(1), 200–204. <https://doi.org/10.1073/pnas.87.1.200>.
- Wächtershäuser, G. (2013). 17 Origin of life by metabolic avalanche breakthrough in an iron–sulfur world. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, *31*(sup1), 9–10. <https://doi.org/10.1080/07391102.2013.786325>.
- Walker, J. C. G. (1985). CARBON DIOXIDE ON THE EARLY EARTH. *Reidel Publishing Company*, *16*, 117–127. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF01809466.pdf>.
- Walker, J. J., & Pace, N. R. (2007). Endolithic microbial ecosystems. In *Annual Review of Microbiology* (Vol. 61, pp. 331–347). Annu Rev Microbiol. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.61.080706.093302>.
- Watters, T. R., Leuschen, C. J., Campbell, B. A., Morgan, G. A., Cicchetti, A., Grant, J. A., Phillips, R. J., & Plaut, J. J. (2017). Radar sounder evidence of thick, porous sediments in Meridiani Planum and implications for ice-filled deposits on Mars. *Geophysical Research Letters*, *44*(18), 9208–9215. <https://doi.org/10.1002/2017GL074431/ABSTRACT>.
- Westall, F., Hickman-Lewis, K., Hinman, N., Gautret, P., Campbell, K. A., Bréhéret, J. G., Foucher, F., Hubert, A., Sorieul, S., Dass, A. V., Kee, T. P., Georgelin, T., & Brack, A. (2018). A Hydrothermal-Sedimentary Context for the Origin of Life. *Astrobiology*, *18*(3), 259–293. <https://doi.org/10.1089/ast.2017.1680>
- Wetherill, G. W. (1990). Formation of the Earth. *Annual Review of Earth & Planetary Sciences*, *18*(1), 205–256. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.18.050190.001225>.
- Williams, S. J., & Popper, K. R. (1990). Pyrite and the origin of life. In *Wächtershauser, G. Proc. natn. Acad. Sci. U.S.A* (Vol. 10, Issue 6).
- Wood, B. J., Walter, M. J., & Wade, J. (2006). Accretion of the Earth and segregation of its core. In *Nature* (Vol. 441, Issue 7095, pp. 825–833). Nature Publishing Group.

<https://doi.org/10.1038/nature04763>.

- Wu, G. (2009). Amino acids: Metabolism, functions, and nutrition. In *Amino Acids* (Vol. 37, Issue 1, pp. 1–17). Amino Acids. <https://doi.org/10.1007/s00726-009-0269-0>.
- Wu, L. F., & Sutherland, J. D. (2019). Provisioning the origin and early evolution of life. *Emerging Topics in Life Sciences*, 3(5), 459–468. <https://doi.org/10.1042/ETLS20190011>.
- Yang, D., Peng, S., Hartman, M. R., Gupton-Campolongo, T., Rice, E. J., Chang, A. K., Gu, Z., Lu, G. Q., & Luo, D. (2013). Enhanced transcription and translation in clay hydrogel and implications for early life evolution. *Scientific Reports*, 3. <https://doi.org/10.1038/srep03165>.
- Zagórski, Z. P., & Kornacka, E. M. (2012). Ionizing Radiation: Friend or Foe of the Origins of Life? *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 42(5), 503–505. <https://doi.org/10.1007/s11084-012-9314-1>.
- Zaia, D. A.M. (2004). A review of adsorption of amino acids on minerals: Was it important for origin of life? *Amino Acids*, 27(1), 113–118. <https://doi.org/10.1007/S00726-004-0106-4>.
- Zaia, Dimas A.M., Zaia, C. T. B. V., & De Santana, H. (2008). Which amino acids should be used in prebiotic chemistry studies? In *Origins of Life and Evolution of Biospheres* (Vol. 38, Issue 6, pp. 469–488). Springer. <https://doi.org/10.1007/s11084-008-9150-5>.
- Zhang, T., Zhao, N., Li, J., Gong, H., An, T., Zhao, F., & Ma, H. (2017). *Thermal behavior of nitrocellulose-based superthermites: effects of nano-Fe₂O₃ with three morphologies †*. <https://doi.org/10.1039/c6ra28502c>.
- Zolensky, M. E., Zega, T. J., Yano, H., Wirick, S., Westphal, A. J., Weisberg, M. K., Weber, I., Warren, J. L., Velbel, M. A., Tsuchiyama, A., Tsou, P., Toppani, A., Tomioka, N., Tomeoka, K., Teslich, N., Taheri, M., Susini, J., Stroud, R., Stephan, T., ... Bastien, R. (2006). Mineralogy and petrology of comet 81P/wild 2 nucleus samples. *Science*, 314(5806), 1735–1739. <https://doi.org/10.1126/science.1135842>.
- Zolotov, M. Y. (2018). Gas–Solid Interactions on Venus and Other Solar System Bodies. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 84(1), 351–392. <https://doi.org/10.2138/RMG.2018.84.10>.