



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INSTITUTO DE GEOLOGÍA

**ESTUDIOS DE QUÍMICA PREBIÓTICA EN SISTEMAS HIDROTERMALES: EL  
EFECTO DE LOS MINERALES Y LA FUENTE DE ENERGÍA**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTORA EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA

**LUCÍA ADRIANA GONZÁLEZ LÓPEZ**

JURADO

**TUTORA:** DRA. MARÍA COLÍN GARCÍA

Instituto de Geología

DR. FERNANDO ORTEGA GUTIÉRREZ

Instituto de Geología

DRA. SOFIA GUILLERMINA BURRILLO AMEZCUA

Instituto de Ciencias Nucleares

DR. ARTURO CARLOS II BECERRA BRACHO

Facultad de Ciencias

DR. EMILIO BUCIO CARRILLO

Instituto de Ciencias Nucleares

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX. FEBRERO, 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

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



Maestra en Ciencias

Lucía Adriana González López

## AGRADECIMIENTOS

Al Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra de la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme las puertas para continuar formándome profesionalmente en mi querida alma mater.

Al CONACyT por la beca con No. CVU 548820 otorgada durante el periodo doctoral.

A los proyectos DGAPA-PAPIIT IA203217 y IN111720, CONACyT A1-S-25341 por los recursos otorgados para llevar a cabo esta investigación.

A la Dra. María Colín García, por permitirme contar con su tutoría, sus valiosos consejos y apoyo durante el posgrado.

Al Laboratorio de Evolución Química del Instituto de Ciencias Nucleares, en donde se realizaron todos los procesos experimentales de este trabajo.

A la Dra. Alicia Negrón Mendoza, por las facilidades dadas para el uso de material e infraestructura del Laboratorio de Evolución Química, así como su valiosa asesoría y apoyo.

Al Dr. Arturo Carlos II Becerra Bracho por formar parte de mi comité tutor y por sus valiosas aportaciones al proyecto.

Al Dr. Alejandro Heredia Barbero, por su disposición y apoyo para que esta investigación pudiera ser llevada a cabo.

A la Quím. Claudia Consuelo Camargo Raya, por su valioso apoyo, consejos y orientación en la realización de todos los experimentos.

A la Dra. Adriana Leticia Meléndez López, por su ayuda en los análisis de los experimentos de radiólisis y termólisis, así como su asesoría, orientación y consejos en la interpretación de los resultados y en la revisión del artículo de investigación.

Al Dr. Jorge Armando Cruz Castañeda, por su apoyo, asesoría, orientación y consejos en la realización de los experimentos, así como en la revisión del artículo de investigación.

A la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua, al Dr. Fernando Ortega Gutiérrez, al Dr. Emilio Bucio Carrillo y al Dr. Arturo Becerra, por formar parte del jurado y por sus valiosas observaciones.

Al Fís. Francisco García Flores y al Mtro. Benjamín Leal Acevedo, por su apoyo en la irradiación de muestras.

Al Dr. Antoni Camprubí Cano por la donación de los minerales utilizados.

A la Dra. Teresa Pi Puig, por la identificación y caracterización de los minerales utilizados.

A Mayra Esther Ham Reyes por la fabricación de material de vidrio utilizado para los experimentos de termólisis.

A José Rangel Gutiérrez, por su ayuda en el proceso de fragmentación de los minerales que se utilizaron.

A María Luisa Reyes Ochoa por su apoyo en los asuntos administrativos para la obtención de grado y durante mi estancia en el Instituto de Geología.

A Lizandra Valle Rico, por su apoyo en los asuntos administrativos durante mi estancia en el Instituto de Ciencias Nucleares.

A Aline Guevara Villegas, por su apoyo en las actividades de divulgación de la ciencia.

A la Mtra. Paola Molina Sevilla por estar pendiente de la evolución de mi desempeño.

Al Instituto de Ciencias Nucleares por procurar mi integridad durante la pandemia, especialmente a la Dra. Alicia Negrón Mendoza, al Dr. Alejandro Heredia Barbero y al Dr. Darío Núñez Zúñiga.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Evolución Química, Melissa, Hannah, Abi, Ulises, Laura, Claudio, Paty, Adri, George, Nelly, Luisa, Ale y Saúl, por compartir y ser parte de este importante paso.

## DEDICATORIA

A mis padres.

Solo con ustedes podría haber llegado hasta aquí, gracias por guiarme, gracias por todo...

A mi hermano.

Gracias por apoyarme, por caminar conmigo, por estar siempre...

A Miguel Sánchez Rojas.

Gracias por impulsarme a ser mejor, por apoyarme a cumplir con esta meta, por contar contigo siempre...

A mis abuelas, María Luisa y Margarita.

Las llevo conmigo siempre, sus enseñanzas y ejemplo han sido pilares en mi vida, gracias por su esencia...

LOS AMO

# Contenido

RESUMEN	12
ABSTRACT	14
CAPÍTULO PRIMERO	16
INTRODUCCIÓN	16
<i>BASES HISTÓRICAS PARA EL ESTUDIO DE LA QUÍMICA PRECURSORA DE LA VIDA</i>	16
<i>LA TIERRA PRIMITIVA. EL ORIGEN DE LOS OCÉANOS Y LOS SISTEMAS HIDROTERMALES</i>	19
<i>LOS MANANTIALES HIDROTERMALES COMO ESCENARIOS PREBIÓTICOS HIPOTÉTICOS</i>	21
<i>MANANTIALES HIDROTERMALES ALCALINOS</i>	24
<i>FACTORES QUE SEÑALAN A LOS SISTEMAS HIDROTERMALES COMO AMBIENTES</i>	
<i>PLAUSIBLES PARA LOS PROCESOS PREBIÓTICOS</i>	25
<i>PRIMERAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS</i>	27
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	33
OBJETIVOS	34
MODELO DE UN SISTEMA HIDROTERMAL	34
REFERENCIAS	36
CAPÍTULO SEGUNDO	43
INTERACCIONES DE MINERALES CON ÁCIDO FÓRMICO Y TIMINA SIMULACIONES DEL MAR PRIMITIVO	43
<i>El papel de las superficies sólidas en la química prebiótica</i>	44
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	46
<i>Preparación de material y reactivos usados en toda la investigación</i>	46
<i>Minerales</i>	46
<i>Experimentos de sorción</i>	51
<i>Disoluciones con agua desionizada</i>	52
<i>Preparación del agua de mar (simulación 4 Ga)</i>	52
<i>Análisis de las muestras</i>	55
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
<i>Puntos de carga cero (PZC)</i>	57
<i>Experimentos con timina</i>	61
<i>Experimentos con ácido fórmico</i>	70
<i>Relevancia de la solubilidad de los minerales</i>	79
CONCLUSIONES	82
REFERENCIAS	84
CAPÍTULO TERCERO	93
EFECTO DE LA RADIACIÓN EN LA DESCOMPOSICIÓN DE DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN UN SISTEMA HIDROTERMAL	93
<i>Radiación ionizante en los sistemas hidrotermales</i>	94
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	95
<i>Preparación de material y reactivos</i>	95
<i>Análisis de muestras</i>	96

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	97
<i>Ácido fórmico</i>	97
<i>Ácido acético</i>	101
<i>Mecanismos de reacción</i>	108
<i>Efecto del mineral sobre la radiólisis de los ácidos orgánicos</i>	114
CONCLUSIONES	117
REFERENCIAS	118
CAPÍTULO CUARTO	123
LA ENERGÍA TÉRMICA EN SIMULACIONES HIDROTERMALES. DESCOMPOSICIÓN DE LOS ÁCIDOS FÓRMICO Y ACÉTICO	123
<i>Energía térmica en los sistemas hidrotermales</i>	123
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	125
<i>Análisis de muestras</i>	126
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	127
<i>Ácido fórmico</i>	127
<i>Ácido acético</i>	130
<i>Mecanismos de reacción</i>	134
<i>Efecto del mineral sobre la termólisis de los ácidos orgánicos</i>	136
<i>Gradientes ambientales en los sistemas hidrotermales</i>	138
CONCLUSIONES	139
REFERENCIAS	140
CAPÍTULO QUINTO	144
CONCLUSIONES GENERALES	144
TRABAJO A FUTURO	147
CONGRESOS, CURSOS Y ACTIVIDADES DE DIVULGACIÓN	148
ANEXO	149
ARTÍCULOS PUBLICADOS	149



## Índice de figuras

<i>Figura 1.</i> Alfonso L. Herrera en su laboratorio. La portada de un libro de su autoría	17
<i>Figura 2.</i> Sidney Fox y las microesferas que propuso como proteínoides. Joan Oró analizando una roca lunar	18
<i>Figura 3.</i> Estructura química del ácido fórmico	28
<i>Figura 4.</i> Estructura química del ácido acético	29
<i>Figura 5.</i> Estructura de la timina y el uracilo	31
<i>Figura 6.</i> Esquema general del procedimiento experimental	35
<i>Figura 7.</i> Estructura cristalina de la forsterita	48
<i>Figura 8.</i> Estructura cristalina en tres dimensiones de la apatita	49
<i>Figura 9.</i> Estructura cristalina en tres dimensiones de la pirita	50
<i>Figura 10.</i> Preparación de agua de mar (simulación 4 Ga)	53
<i>Figura 11.</i> Preparación de muestras de timina para experimentos de sorción con agua de mar (simulación 4 Ga)	54
<i>Figura 12.</i> Preparación de muestras de ácido fórmico para experimentos de sorción con agua de mar (simulación 4 Ga)	55
<i>Figura 13.</i> PZC del olivino, apatita y de la pirita	57
<i>Figura 14.</i> Porcentaje de sorción de timina en olivino, apatita y pirita a pH 2, 6, 7 y 10	61
<i>Figura 15.</i> Variaciones de pH en las sorciones de timina con olivino	62
<i>Figura 16.</i> Variaciones de pH en las sorciones de timina con apatita	62
<i>Figura 17.</i> Variaciones de pH en las sorciones de timina con pirita	63
<i>Figura 18.</i> Diagrama de distribución de especies de la timina	64
<i>Figura 19.</i> Representación esquemática del arreglo cristalino de las arcillas más usadas	66
<i>Figura 20.</i> Representación esquemática general del arreglo cristalino de los olivinos	66
<i>Figura 21.</i> Sorciones de timina en olivino, utilizando H <sub>2</sub> O desionizada y H <sub>2</sub> O de mar (simil 4 Ga)	68
<i>Figura 22.</i> Variaciones de pH en las sorciones de timina en olivino, con simulación de H <sub>2</sub> O de mar 4 Ga	69
<i>Figura 23.</i> Sorciones de ácido fórmico en olivino, apatita (fluorapatita) y pirita, a diferentes valores de pH	70
<i>Figura 24.</i> Variaciones de pH en las sorciones de ácido fórmico con olivino iniciando con tres pH	71

<i>Figura 25.</i> Variaciones de pH en las sorciones de ácido fórmico con apatita iniciando con tres pH	71
<i>Figura 26.</i> Variaciones de pH en las sorciones de ácido fórmico con pirita iniciando con tres pH	72
<i>Figura 27.</i> Diagrama de distribución de especies del ácido fórmico	74
<i>Figura 28.</i> Sorciones de ácido fórmico en olivino, utilizando agua desionizada y agua de mar (símil 4 Ga)	77
<i>Figura 29.</i> Variaciones de pH en las sorciones de ácido fórmico en olivino simulando H <sub>2</sub> O de mar (símil 4 Ga)	78
<i>Figura 30.</i> Remanente de ácido fórmico en función de la dosis de radiación gamma hasta los 185 kGy.	97
<i>Figura 31.</i> Variación de pH en los experimentos de radiólisis del ácido fórmico en relación con el incremento de dosis de radiación gamma	98
<i>Figura 32.</i> Formación de productos en función de la dosis de radiación al ácido fórmico (arriba). Estructuras químicas de los ácidos carboxílicos formados por la radiólisis del ácido fórmico.	99
<i>Figura 33.</i> Ácido acético remanente producto de la radiólisis disoluciones de ácido acético	102
<i>Figura 34.</i> Variación de pH en los experimentos de radiólisis del ácido acético en relación al incremento de dosis de radiación gamma	103
<i>Figura 35.</i> Diagrama de distribución de especies del ácido acético	104
<i>Figura 36.</i> Producción dinámica de las moléculas resultantes de la radiólisis de disoluciones de ácido acético en función de la dosis. Estructuras químicas de los ácidos carboxílicos formados por la radiólisis del ácido acético	106
<i>Figura 37.</i> Sistema de calentamiento	126
<i>Figura 38.</i> Descomposición del ácido fórmico por efecto de la temperatura (95 °C)	127
<i>Figura 39.</i> Variaciones de pH por efecto del calentamiento del ácido fórmico a 95 °C	128
<i>Figura 40.</i> Producción de ácido oxálico en función del tiempo de calentamiento del ácido fórmico a 95	129
<i>Figura 41.</i> Descomposición del ácido acético en función del tiempo de calentamiento a 95 °C	131
<i>Figura 42.</i> Variaciones de pH por efecto del calentamiento del ácido acético a 95 °C	132
<i>Figura 43.</i> Concentraciones de las moléculas orgánicas formadas en función de la termólisis del ácido acético a 95 °C	133

## Índice de reacciones

<i>Reacción 1.</i> Serpentinización	26
<i>Reacción 2.</i> Principales productos de la radiólisis del ácido fórmico	29
<i>Reacción 3.</i> Hidrólisis de las bases nitrogenadas	32
<i>Reacción 4.</i> Disociación del ácido fórmico	75
<i>Reacción 5.</i> Radiólisis del agua.	109
<i>Reacción 6.</i> Reacción de abstracción y formación del radical 1	109
<i>Reacción 7.</i> Dimerización del ácido fórmico	109
<i>Reacción 8.</i> Formación del radical 2	109
<i>Reacción 9.</i> Producción de formaldehído	110
<i>Reacción 10.</i> Producción de ácido glioxílico	110
<i>Reacción 11.</i> Producción de los ácidos glicólico y tartrónico	110
<i>Reacción 12.</i> Reacción de abstracción y formación del radical 3	111
<i>Reacción 13.</i> Formación del radical 3 y una molécula de agua	111
<i>Reacción 14.</i> Dimerización del ácido acético	112
<i>Reacción 15.</i> Formación del radical 5	112
<i>Reacción 16.</i> Formación del ácido tricarbálico	112
<i>Reacción 17.</i> Formación de los radicales 6 y 7	113
<i>Reacción 18.</i> Formación de los ácidos cítrico e isocítrico	113
<i>Reacción 19.</i> Reacción de Fenton	115
<i>Reacción 20.</i> Formación del radical 9	115
<i>Reacción 21.</i> Rompimiento homolítico de la molécula de sílice	116
<i>Reacción 22.</i> Descarboxilación del ácido fórmico	134
<i>Reacción 23.</i> Deshidratación del ácido fórmico	134
<i>Reacción 24.</i> Producción de formaldehído por condensación del CO <sub>2</sub>	135
<i>Reacción 25.</i> Descarboxilación del ácido acético	136

## Índice de tablas

Tabla 1. pH utilizados por analito para cada mineral	52
Tabla 2. Factores por considerar en la determinación del PZC de las superficies minerales	60
Tabla 3. Concentraciones ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de los ácidos carboxílicos formados por la radiólisis del ácido fórmico con y sin mineral.	100
Tabla 4. Concentraciones ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de los ácidos carboxílicos formados por la radiólisis del ácido acético con y sin mineral.	107
Tabla 5. Concentraciones de ácido oxálico producido durante la termólisis del ácido fórmico a 95 °C.	129
Tabla 6. Concentraciones ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de los ácidos carboxílicos producidos durante la termólisis del ácido acético sin mineral a 95 °C.	133
Tabla 7. Concentraciones ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de los ácidos carboxílicos producidos durante la termólisis del ácido acético en contacto con olivino a 95 °C.	134

## RESUMEN

Dentro de la química prebiótica, una de las hipótesis más prolíficas es la que propone a los ambientes hidrotermales como escenarios ideales en donde pudieron ocurrir la síntesis, concentración y aumento de complejidad de las moléculas orgánicas en la Tierra primitiva. En este trabajo se diseñó un modelo experimental en el cual se simuló, de manera simplificada, algunos procesos que ocurren en un ambiente hidrotermal submarino resaltando la importancia de la presencia de superficies minerales y dos fuentes de energía (térmica y radiación) como promotores de reacciones químicas prebióticas.

Los estudios se dividieron en dos etapas:

- **Sorción.** Se estudió la sorción de la timina y el ácido fórmico en disolución acuosa en tres superficies minerales: olivino, apatita y pirita. En una primera fase se utilizó H<sub>2</sub>O desionizada. Los resultados indican que la timina se adsorbió en mayor proporción en olivino a pH básico; mientras que para el ácido fórmico a pH ácido se presenta la máxima sorción, también en olivino. En una segunda fase se utilizó una solución de H<sub>2</sub>O de mar artificial (que contenía las principales sales encontradas en los mares del Hadeano: sulfato de sodio (NaSO<sub>4</sub>), cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), bromuro de potasio (KBr), sulfato de potasio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>)).

En estos experimentos se observó que la sorción de la timina en olivino fue notablemente mayor en las muestras con H<sub>2</sub>O desionizada; mientras que para el ácido fórmico la sorción fue mayor en H<sub>2</sub>O de mar artificial con olivino. Los minerales probados (especialmente el olivino) interactuaron con las moléculas utilizadas, de manera que es probable que los sólidos pudieran realizar funciones como concentradores en estos ambientes.

- **Descomposición.** Se analizaron los efectos de la radiación gamma y la energía térmica en disoluciones de ácido acético y ácido fórmico. Se irradiaron y calentaron dos series de muestras, las que no contenían olivino y otras que si lo contenían, posteriormente se

determinó la descomposición de las moléculas orgánicas para todos los sistemas. Un hallazgo interesante es que la descomposición de los dos ácidos fue mayor en los experimentos con radiación gamma que en aquellos calentados; esto sugiere que las condiciones en los sistemas hidrotermales deben ser exploradas cuidadosamente, pues si bien la temperatura puede descomponer fácilmente a las moléculas, otras fuentes de energía pudieran haber sido tanto más efectivas en promover la descomposición.

Tanto en los experimentos de radiólisis, como en los de termólisis, se formaron otros ácidos carboxílicos, muchos de ellos forman parte de ciclos metabólicos de organismos vivos actuales; tal es el caso de los ácidos: succínico, tricarbálfico, cítrico, carboxisuccínico y oxálico.

En general, la tasa de descomposición fue menor en las muestras que contenían al mineral. Aunque el papel del olivino no es del todo claro, la presencia de este silicato conlleva modificaciones tanto en la descomposición (por radiólisis o termólisis) de los orgánicos, así como en la producción de nuevos ácidos.

Con estos experimentos se ha demostrado que los sistemas hidrotermales son muy complejos, por lo que es necesario analizar de manera individual las variables que albergan estos ambientes. Con estas consideraciones se pueden diseñar experimentos simples, como los aquí presentados, para entender los procesos que pudieron haber experimentado las moléculas orgánicas en la Tierra antes del origen de la vida.

Esta investigación es relevante en el área de química prebiótica pues, por un lado, se utiliza más de una fuente de energía para simular las condiciones prebióticas en los sistemas hidrotermales. Por el otro, se emplean distintos minerales presentes en estos ambientes con el propósito de evaluar su importancia en los procesos de evolución molecular que precedieron al surgimiento de la vida.

## ABSTRACT

One of the most important hypothesis in the Prebiotic Chemistry area is the one about hydrothermal environments as ideal scenarios where synthesis, concentration and the complexity of organic molecules in the primitive earth happened. In this work an experimental model has been designed, simplifying some processes that happen in a submarine hydrothermal environment with emphasis in the importance of the mineral surfaces and two energy sources (thermic and radiation) as promoters of prebiotic chemical reactions.

The study is made by two different kind of experiments:

- **Adsorption.** The analysis of an aqueous solution containing either thymine or formic acid being in contact with three different mineral surfaces: olivine, apatite and pyrite. On the first phase was used deionised H<sub>2</sub>O and the results show that at basic pH thymine was adsorptioned in greater proportion in olivine, while at acid pH formic acid had greater proportion in olivine as well. On the second phase was used an artificial seawater solution (which contains the main salts found in the Hadean seas: sodium sulfate (NaSO<sub>4</sub>), magnesium chloride (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), calcium chloride (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), potassium bromide (KBr), potassium sulfate (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>)).

This experiments showed that thymine adsorption in olivine was notably greater in those samples with deionised H<sub>2</sub>O, while adsorption of formic acid was greater in samples with artificial seawater. The tested minerals (especially olivine) interacted with the molecules used, thus is probably that solids would have done functions as concentrators in those environments.

- **Decomposition.** In this experiments were analyzed the effects of gamma radiation and thermic energy in contact with both formic and acetic acid solutions. The pure aqueous solutions were heated and irradiated as those containing olivine in order to determine the organic molecules decomposition for all the systems. An interesting finding is that the acids decomposition were greatest in the experiments with gamma radiation than those

that were heated. This suggests that environmental conditions in hydrothermal systems should be carefully explored because if the temperature can decompose molecules easily other energy sources could have been more effective promoting decomposition.

On the other hand, both radiolysis and thermolysis experiments produced another carboxylic acids, being many of them part of metabolic cycles of current living organisms. Such is the case of succinic, tricarballic, citric, carboxysuccinic and oxalic acids.

In general, the decay rate was lower in the samples that contained olivine. Although the role of olivine is not entirely clear, the presence of this silicate produces modifications in decomposition (by radiolysis or thermolysis) of the organics as well as in the new acids production.

This experiments have shown that the hydrothermal systems are very complex, therefore it is necessary to analyse individually the variables contained in this environments. With this considerations, simple experiments can be designed, like those presented in this work, in order to understand the processes that could have experimented the organic molecules in the earth before origin of life.

This investigation is relevant in the Prebiotic Chemistry area since it uses diverse energy sources simulating the prebiotic conditions in the hydrothermal systems. In addition, different minerals commonly found in hydrothermal environments are used with the purpose of evaluate their importance inside the processes of molecular evolution that preceded the formation of life.



# CAPÍTULO PRIMERO

## INTRODUCCIÓN

### BASES HISTÓRICAS PARA EL ESTUDIO DE LA QUÍMICA PRECURSORA DE LA VIDA

La inquietud por conocer el origen de la vida ha conducido a la humanidad a abordar el tema desde de distintos ángulos. En épocas en las que se carecía de bases científicas, predominaban otras explicaciones, entre la que destaca *la generación espontánea*. Este planteamiento que fue apoyado por Aristóteles (384-322 a.C) trascendió hasta el siglo XVII, cuando el naturalista italiano Francesco Redi formuló la llamada *teoría de la abiogénesis*, en la que afirmaba que la vida sólo se origina de la vida (**Oparin, 1938; Bermudez, 2015**). En la segunda mitad del siglo XIX, las propuestas sobre el inicio de la vida comenzaron a tomar una orientación científica. El químico francés Louis Pasteur planteó la existencia de microorganismos que provocaban el proceso de la fermentación, refutando así la teoría de la generación espontánea y demostrando que todo ser vivo procede de otro ser vivo anterior (*Omne vivum ex vivo*<sup>1</sup>). Este principio científico significó un cambio conceptual sobre el origen de los seres vivos (**Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2004; Rojas-Peña, 2004**).

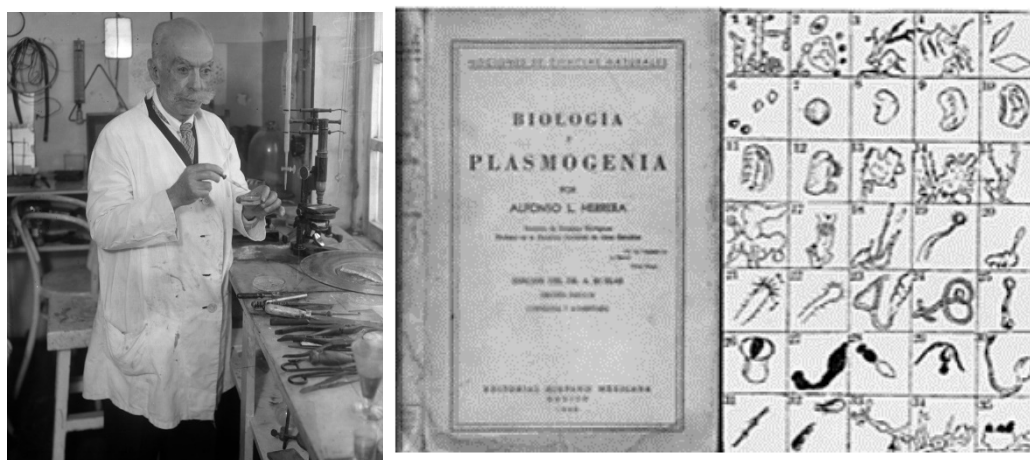
A principios del siglo XX, cuando el avance del conocimiento científico ya tenía un gran impulso, las

---

<sup>1</sup> Frase latina que literariamente se traduce como “toda vida sale de vida”, su significado es “todo ser vivo viene de otro ser vivo”. Fue expresada por Francesco Redi, tras realizar experimentos que se oponían a la hipótesis de la generación espontánea (**Curtis et al., 2007**).

hipótesis relacionadas con el origen de la vida fueron más allá de las investigaciones con microorganismos, entonces las moléculas orgánicas tomaron protagonismo y se comenzaron a estudiar las bases químicas de la vida (**Rauchfuss, 2008**). Entre los principales exponentes de las hipótesis modernas están los bioquímicos Aleksandr Oparin (1924) y John Haldane (1929), quienes de manera independiente propusieron que la vida se originó por la acumulación de materia orgánica y su consecuente transformación en moléculas más complejas, que eventualmente fueron precursoras de las proteínas, ácidos nucleicos y otros compuestos bioquímicos (**Peretó, 2005**).

Otra aportación importante del siglo XX fue hecha por el científico mexicano Alfonso L. Herrera (1930). Él propuso la teoría de la *Plasmogenia* (Fig. 1) para explicar el origen de la vida, demostrando la síntesis abiótica de compuestos orgánicos. Aunque su hipótesis no fue concluyente, sus investigaciones han cobrado importancia en las últimas décadas debido a que sienta las bases de la síntesis abiótica de aminoácidos azufrados (**Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2004; Cardona et al., 2006**).



*Figura 1.* Alfonso L. Herrera en su laboratorio (izq). La portada de un libro de su autoría sobre biología y plasmogenia, acompañado de uno de sus dibujos que ilustra los movimientos de compuestos denominados por el mismo Herrera como “mercurisomas” (der)<sup>2</sup>.

Stanley Miller y Harold Urey (1953) apoyaron la idea de Oparin, que formula que moléculas como aminoácidos (por ejemplo, glicina, alanina, ácido glutámico y ácido aspártico) y urea

<sup>2</sup> Modificado de: <http://cienciauanl.uanl.mx/?p=7141>

fueron sintetizados a partir moléculas sencillas, de una atmósfera reductora, reaccionando con descargas eléctricas (Miller y Urey, 1953; Rauchfuss, 2008).

A partir del experimento de Miller, otros investigadores utilizaron diversas fuentes de energía para plantear nuevas hipótesis sobre el origen químico de la vida. Uno de ellos fue el bioquímico norteamericano Sidney Fox, quien propuso un modelo alternativo que denominó *microesferas de proteínoides* (precursores de proteínas) (Fig. 2a y 2b; Fox, 1957). Fox realizó múltiples experimentos con aminoácidos, demostrando que al exponer una mezcla de dichas moléculas a temperaturas de entre 160-170 °C, éstos reaccionaban y se unían formando péptidos lineales (García *et al.*, 2016).

La síntesis prebiótica de las biomoléculas fue una etapa fundamental en el proceso de la aparición de la vida en la Tierra; esta síntesis pudo ser presenciada por el bioquímico catalán Joan Oró (Fig. 2c), el día de navidad de 1959 en su laboratorio, cuando observó la síntesis de adenina (Negrón-Mendoza *et al.*, 2004). Oró fue uno de los precursores de la hipótesis de la Panspermia química, la cual sostiene que la materia orgánica que dio lugar a la vida, pudo haber llegado en los cometas que impactaron a la Tierra primitiva (Fig. 2) (Observatorio Astronómico Nacional (IGN) Jesús Martín-Pintado Martín, 1997).

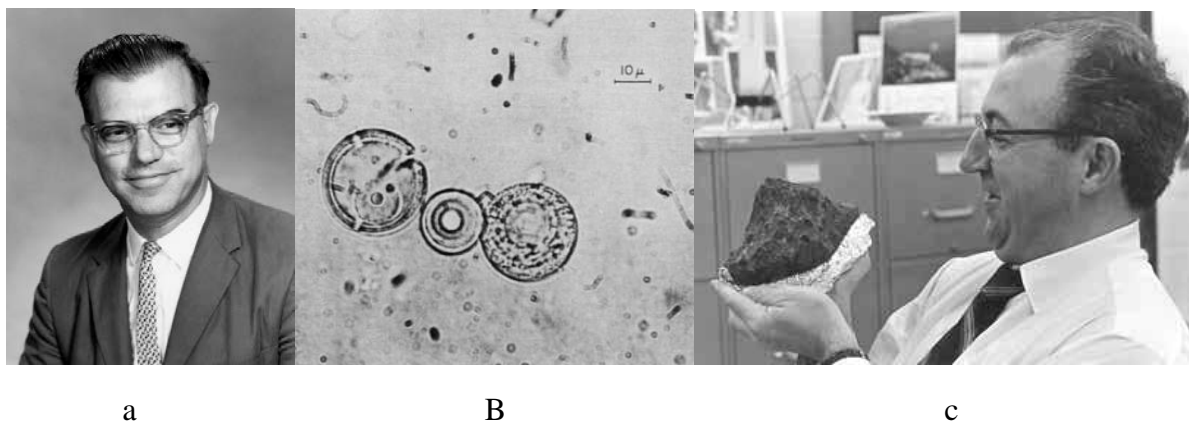


Figura 2. (a) Sidney Fox y (b) las microesferas que propuso como proteínoides<sup>3</sup>. (c) Joan Oró analizando una roca lunar<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> <https://cnho.files.wordpress.com/2009/12/microesferas-de-proteinoides-de-fox.png>  
<https://alchetron.com/Sidney-W-Fox#sidney-w-fox-356bc6bd-2a3e-4ba7-9a0f-3b14028eb38-resize-750.jpeg>

<sup>4</sup> [https://1.bp.blogspot.com/-aMABwRnu0uY/U\\_2sIEgBE6I/AAAAAACWdA/PN2k05HGuK8/s1600/ORO\\_037.jpg](https://1.bp.blogspot.com/-aMABwRnu0uY/U_2sIEgBE6I/AAAAAACWdA/PN2k05HGuK8/s1600/ORO_037.jpg)

El conocimiento de la síntesis y función de las macromoléculas, además de sustentar diversas propuestas, permitió reestructurar la manera de estudiar el origen de la vida. En nuestro planeta, el origen de la vida debió depender de las condiciones geológicas que prevalecieron durante los primeros millones de años, por ello se hará una revisión de éstas en el siguiente apartado.

## LA TIERRA PRIMITIVA. EL ORIGEN DE LOS OCÉANOS Y LOS SISTEMAS HIDROTÉRMICOS

Para hablar del origen de los océanos primitivos, es importante conocer también la composición de la atmósfera en esa etapa de la historia del planeta. Originalmente, la Tierra debió haber tenido una composición atmosférica muy similar a la de la nebulosa primordial, a partir de la cual se formó el sistema solar; es decir, la atmósfera primaria debió ser rica en hidrógeno, el cual redujo al carbono y nitrógeno presentes, formando metano y amoníaco en grandes cantidades (**Walker, 1977; 1985**). Durante cientos de millones de años de emisiones volcánicas, los elementos volátiles fueron retenidos debido a la gravedad del planeta. Entonces se conformó la atmósfera secundaria, compuesta de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>) y vapor de agua como compuestos mayoritarios, y monóxido de carbono (CO), gases de azufre y una pequeña proporción de ácido clorhídrico (HCl) e hidrógeno (H<sub>2</sub>) como componentes minoritarios (**Sánchez-Santillán *et al.*, 2014; Pla-García y Menor-Salvan, 2017**).

Estudios relacionados con la geología lunar, indican que el interior del sistema solar fue bombardeado por grandes planetesimales<sup>5</sup> (~10-100 km de diámetro) hace aproximadamente 4,200 Ma, este episodio se detuvo hace 3,900 Ma (bombardeo pesado tardío). El impacto de muchos de estos objetos sobre la Tierra pudo haber contribuido al aumento en la masa terrestre e inducido una mayor actividad volcánica (**Kasting, 1990; Bottke y Norman, 2017; Harrison,**

---

<sup>5</sup> Agregación de gas y polvo que condensan y se van uniendo para formar cuerpos cada vez más grandes (**Gomes *et al.*, 2005**).

**2009; 2020**). Este hecho, pone en duda la posibilidad de que la evolución química haya ocurrido durante ese periodo, ya que las moléculas formadas, hubieran sido rápidamente destruidas por la energía de los impactos y por la radiación UV del Sol; incluso los mares podrían haberse evaporado rápidamente (**Sleep et al., 1989; Ortega-Gutiérrez, 2015**). Por otro lado, hay autores que sugieren que el bombardeo de asteroides, meteoritos y cometas pudo haber aportado suficiente materia orgánica para detonar los procesos que dieron lugar a la evolución química (**Oró et al., 1992; Cleaves, 2013, Ortega-Gutiérrez, 2015**).

Se sabe que la composición de la corteza primitiva se definió mediante diferenciación magmática y por convección. La delgada capa de corteza oceánica, al haber estado sujeta a fuerzas isostáticas y de marea, favoreció la formación de fracturas, generando vulcanismo submarino (**Cockell, 2006**). Cuando la corteza se comenzó a enfriar, el vapor de agua de la atmósfera se condensó en la parte superior, formando las primeras nubes. Posteriormente, el agua de las nubes se precipitó, sin embargo, las gotas de agua no tocaban la superficie, ya que las altas temperaturas provocaban su evaporación (**Holland, 1984**). Pronto, el proceso de enfriamiento produjo los primeros torrentes y como consecuencia, los océanos. Las lluvias arrastraron a los cuerpos marinos, moléculas como el CO<sub>2</sub> (dando un carácter ácido) y O<sub>2</sub> en pequeñas cantidades (**Conway, 1942; Holland et al., 1986**). Se ha sugerido que los océanos primitivos habrían tenido una temperatura entre 30 y 50 °C hace 3500 Ma (cuando la vida ya existía), y un pH que podía variar entre 6 y 11, aunque no hay consenso del valor exacto (**Walker, 1985; Pinti, 2005**).

**De Ronde y colaboradores (1997)** identificaron y cartografiaron ventilas hidrotermales del fondo marino en depósitos del Arqueano medio ( $\approx 3,230$  Ma.) encontrados en el greenstone belt<sup>6</sup> de Barberton, Sudáfrica. El análisis de temperaturas de homogeneización de inclusiones fluidas y algunos análisis por cromatografía de gases, proporcionan información de la profundidad de su formación, ésta se ha calculado mínimamente en 982 m (**Lowe y Byerly, 2003**). Los experimentos de lixiviación de los fluidos hidrotermales demostraron la presencia de componentes disueltos como Cl, Br, I, Na, NH<sub>4</sub>, K, Ca, y Sr; además, encontraron CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, y cantidades menores de hidrocarburos con cadenas de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. El Ca, Sr y NH<sub>4</sub>, en particular, y en menor grado de K, I y CO<sub>2</sub>, se encuentran comúnmente a las de los niveles en los fluidos de los manantiales modernos. Por el contrario, las concentraciones de Na y Br encontradas fueron

---

<sup>6</sup> Los *greenstone belt* son secuencias de rocas metamórficas, ígneas (máficas y ultramáficas) y sedimentarias, desarrolladas entre cuerpos de granitos y gneises en cratones arqueanos y proterozoicos (**Heubeck y Lowe, 1994**).

mayores que en los manantiales actuales. Las altas concentraciones de I y NH<sub>4</sub> son consistentes con las contribuciones de sedimentos y/o materia orgánica (**De Ronde et al., 1997; De Vries et al., 2010; Hofmann, 2010**).

## LOS MANANTIALES HIDROTERMALES COMO ESCENARIOS PREBIÓTICOS HIPOTÉTICOS

En estudios contemporáneos, se conocen dos conceptos importantes: evolución química y química prebiótica. El proceso postulado para explicar la formación de las moléculas sobre la Tierra, es conocido como *evolución química*; este término connota los eventos físicos y químicos que hicieron posible la formación de moléculas orgánicas a partir de moléculas inorgánicas (**Gargaud et al., 2011; Garwood, 2012; Cleaves II, 2013**). En la discusión sobre la evolución química surgen un gran número de preguntas sobre los ambientes existentes en las primeras etapas de formación de la Tierra, la naturaleza de la atmósfera, la cantidad de energía disponible para las síntesis orgánicas, la temperatura, la escala de tiempo, el pH de los océanos, por mencionar algunas (**Lazcano, 2005**). A partir de estos cuestionamientos se desarrolló un campo de estudio en el que se sigue la formación y aumento en complejidad de las moléculas orgánicas, conocido como *química prebiótica*. Aunque las condiciones que alojaba la Tierra hace 4,000 Ma son inciertas, las transformaciones en la atmósfera y en los océanos están íntimamente ligados tanto a los cambios geofísicos en la Tierra como a la evolución de la vida (**Pantoja y Gómez, 2004**). Fue en este escenario incierto en donde inició la síntesis de moléculas orgánicas.

Las moléculas orgánicas en la Tierra Hadeana<sup>7</sup>, fueron formadas por procesos termoquímicos, fotoquímicos (**Eschenmoser y Kisakürek, 1996**) y radiolíticos, dando lugar a monómeros de bajos pesos moleculares, como algunos ácidos carboxílicos, nucleótidos y aminoácidos. La Tierra primitiva albergaba diversas fuentes de energía que pudieron inducir la auto-organización, replicación y reactividad de las moléculas, entre las que destacan: las descargas eléctricas, la energía térmica, la radiación UV, la radiación ionizante y la energía de cavitación (**Miller y Urey, 1959; Lazcano et al., 1983; Boiteau y Pascal, 2011**).

---

<sup>7</sup> El eón Hadeano es una división informal de la escala geológica, pertenece a la primera división del Precámbrico. Su duración fue de  $\approx$  600 Ma. Abarcó desde el momento en que la Tierra se formó, hace  $\approx$  4600 Ma, y terminó hace 4000 Ma (**Sleep et al., 2010**; <https://stratigraphy.org/chart>).

Los sistemas hidrotermales son ambientes con una extensa gama de condiciones fisicoquímicas; por ello han sido propuestos, por diversos autores, como sitios donde muy probablemente pudo ocurrir la síntesis de moléculas orgánicas. Los manantiales hidrotermales son, para algunos autores, el único entorno geológico actual que puede ser llamado verdaderamente primitivo; además de ser propuestos como ambientes hadeanos que operaban de manera similar a los manantiales actuales (**Baross y Hoffman, 1985**). Estos ambientes aportan una fuente importante de gases y elementos disueltos en el océano moderno (como lo fueron para el océano del Hadeano). Los ambientes hidrotermales se caracterizan por presentar altos flujos de energía térmica, condiciones óxido-reductoras particulares, abundantes superficies catalíticas (ricas en metales de transición como Fe y Mg), concentraciones considerables de gases (CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>), metales, y continuos flujos convectivos, generando mezclas de los fluidos circundantes y gradientes térmicos (**Corliss *et al.*, 1981; Morse y Mackenzie, 1998; Holm y Andersson, 2005**).

La magnitud y complejidad de las variables de los sistemas hidrotermales varían de acuerdo al tipo de ambiente hidrotermal, pues en la actualidad podemos reconocer sistemas hidrotermales submarinos y subaéreos. En particular, los sistemas submarinos, presentan condiciones ambientales a escalas considerablemente más vastas.

Dentro de los factores idóneos para que la síntesis de compuestos orgánicos pueda llevarse a cabo en estos sistemas se encuentran: gradientes de presión y temperatura, estados de oxidación, composición de los fluidos, corrientes del fondo marino, interacciones químicas entre los fluidos hidrotermales, el agua de mar y la alteración mineral (**Shock, 1992; Villafañe-Barajas y Colín-García, 2021**). Autores como **Russell y Hall (1997)** argumentan que las condiciones que antecedieron a la vida en la Tierra tuvieron lugar en ambientes en donde ocurrían reacciones de oxidación y reducción (redox), a través de la transferencia de electrones (flujo electroquímico), temperaturas de ~ 150 °C, pHs alcalinos, presencia de abundantes compuestos ricos en azufre, infiltración de agua submarina intercalándose con fluidos ácidos ricos en CO<sub>2</sub>, en un océano hadeano rico en hierro y fosfatos. Tal entorno sugiere una ruta importante para la producción de compuestos orgánicos en la Tierra primitiva (**Simoneit, 1995, Sojo *et al.*, 2016**).

## LOS SISTEMAS HIDROTERMALES Y LA EVOLUCIÓN QUÍMICA

Se ha propuesto que los ambientes hidrotermales son sistemas en los que pudo darse la síntesis de moléculas precursoras de la vida (**Konn *et al.*, 2009**). La síntesis abiótica de compuestos orgánicos en ambientes hidrotermales es comúnmente atribuida a procesos que involucran la reducción del CO<sub>2</sub> (reacción tipo Fischer–Tropsch), y/o CO por H<sub>2</sub> en superficies catalíticas dando lugar a la formación de polímeros (**Seewald *et al.*, 2006**). La posibilidad de síntesis abiótica también ha sido apoyada por estudios termodinámicos, éstos muestran que puede lograrse estabilidad cinética entre la producción de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> en disoluciones hidrotermales. Las condiciones de óxido reducción, *redox*, establecidas por la fugacidad del H<sub>2</sub> y controladas a su vez por el yacimiento mineral son de gran relevancia en los ambientes hidrotermales; lo cual tiene repercusiones en la estabilidad de compuestos orgánicos en disoluciones hidrotermales (**Konn *et al.*, 2009**).

**Baross y Hoffman (1985)** propusieron la hipótesis del desarrollo y evolución de la vida en un océano primitivo. Estos autores mencionan que este océano era poco profundo y tenía asociado gradientes térmicos, además de que los procesos tectónicos debieron jugar un papel importante en la alteración hidrotermal en el ambiente primitivo. Otros indicios de la posible convergencia entre el origen químico de la vida y la geoquímica hidrotermal son las semejanzas estructurales y composicionales entre los minerales que contienen hierro y azufre (los cuales se forman durante el proceso de hidrotermalismo) con las ferredoxinas; pues estas proteínas, involucradas en la transferencia de electrones, son importantes en el metabolismo de muchos organismos, y contienen centros de hierro-azufre (**Colín-García *et al.*, 2016**). Otro aspecto importante para sustentar la hipótesis, sugerida por **Baross y Hoffman (1985)**, es la existencia de metabolismos basados en la capacidad de utilizar compuestos inorgánicos reducidos como fuente de energía (quimiolitotrofia). Estos sistemas proveen un mecanismo natural de concentración de energía y de elementos, especialmente trazas de metales (como el molibdeno, el zinc, el tungsteno y el cobalto) que son esenciales para que se realicen correctamente muchas funciones enzimáticas.

Autores como **Nisbet y Fowler (1996)**, sugieren que las condiciones ambientales de los sistemas hidrotermales debieron ser testigos indudables de la síntesis de moléculas orgánicas. Proteínas de choque térmico, compuestos orgánicos de bajo peso molecular y muchas enzimas importantes, como la ureasa, la hidrogenasa y la nitrogenasa, también podrían



provenir de organismos ancestrales que se desarrollaron en ambientes hidrotermales (**Konn et al., 2009; Kitadai y Murayama, 2018**).

La idea de vincular a los sistemas hidrotermales con el origen de la vida se vio reforzada cuando se descubrieron las chimeneas hidrotermales blancas (alcalinas) (**Da Silva et al., 2015**). En investigaciones recientes se ha propuesto que los manantiales blancos, tipo “Lost City”, son ambientes apropiados para la síntesis de moléculas orgánicas (**Marshall-Bowman et al., 2010; Peretó, 2012; Villafañe-Barajas, 2015; González-López, 2016; Lang y Brazelton, 2020; Altair et al., 2021**); extrapolando las similitudes que tienen estos sistemas con los mares primitivos.

## MANANTIALES HIDROTERMALES ALCALINOS

En el año 2000 se descubrió una clase de sistema hidrotermal con características que difieren de los situados en las dorsales oceánicas. El primer manantial hidrotermal localizado lejos de las dorsales, es decir, de las cámaras magmáticas, fue denominado Lost City (**Kohn et al., 2009**). Dado que el sistema hidrotermal Lost City fue el primero de su tipo en encontrarse, se toma como referencia para la caracterización de este tipo de ambientes.

Este sistema se localiza en una corteza de entre 1-2 Ma de antigüedad, a casi 15 km del eje de dispersión. La composición mineralógica y química se debe en gran medida a reacciones de *serpentinización*, un proceso que ocurre debido al contacto del agua con las rocas y minerales del manto y en el cual hay liberación de energía, como se explicará más adelante (**Ludwig y Kelley, 2007; Herschy et al., 2014; Omran y Pasek, 2020**).

Estos ambientes están conformados por chimeneas carbonatadas, las temperaturas promedio que alcanzan, debido a la emanación de fluidos va de los 40 a los 100 °C, aunque este rango puede variar por abajo y por arriba de estos límites de acuerdo a la profundidad de la columna de agua y el pH es alcalino (9.0 - 11) (**Cartwright y Russell, 2019**). Debido a que las características geológicas del macizo de la Atlántida (lugar donde fue encontrado Lost City) son similares a numerosas áreas de vieja corteza a lo largo de las crestas del Atlántico Medio, del Índico y del Ártico, se sugiere que una porción importante de la corteza oceánica contribuye en la actividad hidrotermal (**Kelley et al., 2001**). La antigüedad de la corteza donde se localiza Lost City es de entre 1-2 Ma (**Martin et al., 2008**).

Las chimeneas del sistema hidrotermal Lost City, se componen principalmente de carbonatos, como aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) y calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), con cantidades pequeñas de brucita [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ] (**Morse y Mackenzie, 1998; Kelley et al., 2001; Ueda y Shibuya, 2021**), a diferencia de lo que se encuentra en las chimeneas negras, en las que los minerales con Fe (FeS) son abundantes. De hecho, algunos autores sugieren que el océano Hadeano contenía grandes cantidades de Fe(II), por lo que, las chimeneas de FeS habrían sido abundantes en ese momento (**Rusell y Arndt, 2005; Martin et al., 2008**).

Una variedad relevante en los sistemas hidrotermales tipo Lost City es su alcalinidad (pH 9-11). Estos valores de pH se encuentran en forma de gradientes en la interfaz chimenea-océano, y pudieron permitir la síntesis de moléculas orgánicas (**Corliss et al., 1981; Martin et al., 2008**).

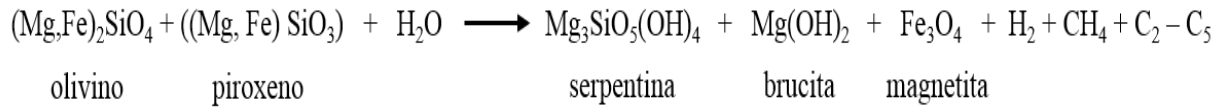
Existe además un gradiente de temperatura, relacionado con el calor proveniente del magma que produce modificaciones físicas y químicas; por ejemplo, éste es responsable de generar diferencias de concentración de moléculas orgánicas ocasionadas por la circulación de fluidos (**Kelley et al., 2007**). La mezcla de calor y fluidos con altos valores de pH trae como resultado la precipitación y el crecimiento de las chimeneas por encima del lecho marino, aproximadamente a 60 metros del mismo (**Suárez-Bosche et al., 2005; Colín-García et al., 2016**). En resumen, el conjunto de características geoquímicas presentes en estos sistemas los convierten en candidatos idóneos para que la evolución química tuviera lugar en ellos (**Hersch y Sojo et al., 2014; Sojo et al., 2016; Carwright y Rusell, 2019**).

## FACTORES QUE SEÑALAN A LOS SISTEMAS HIDROTERMALES COMO AMBIENTES PLAUSIBLES PARA LOS PROCESOS PREBIÓTICOS

### *Serpentinización*

La serpentinización es un proceso de alteración hidrotermal de la corteza oceánica, a temperaturas de 100 a 400 °C. De acuerdo a estudios sísmicos, se ha observado que las profundidades a las que se pueden encontrar los sistemas hidrotermales alcalinos (tipo Lost City), van de los 500 m hasta 1 km y las temperaturas son moderadamente altas (150-300 °C) (**Martin y Russell, 2007; Müntener, 2010; Russell et al, 2010**). Bajo estas condiciones, el  $\text{Fe}^{2+}$ ,

contenido en las rocas reacciona con el H<sub>2</sub>O para producir Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub> e hidrocarburos, como se muestra en la reacción 1 (Iyer, 2007; Klein *et al.*, 2019):



*C<sub>2</sub> y C<sub>5</sub> = compuestos con dos y cinco carbonos.*

#### *Reacción 1. Serpentinización.*

Esta reacción muestra, en términos generales, lo que ocurre en el proceso llamado serpentinización. Básicamente, el olivino [(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>] se hidrata y, se forman minerales tales como la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), que contiene Fe<sup>3+</sup> producto de la oxidación de Fe<sup>2+</sup>, brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>) y un silicato hidroxilado de magnesio y hierro llamado serpentina (Mg<sub>2.85</sub>Fe<sub>0.15</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) (Frost y Beard, 2007; Rouméjon *et al.*, 2015; Lamadrid *et al.*, 2017). Cuando en los alrededores de las zonas alteradas hay minerales que contienen carbonatos, éstos también son alterados por el H<sub>2</sub> producido, formándose metano (CH<sub>4</sub>). Los hidrocarburos se forman de manera natural en las rocas del manto (Shrenk y Brazelton, 2013; Holm *et al.*, 2015; Vance y Deswani, 2020). En esta reacción, desde el punto de vista prebiótico, se enfatiza la producción de hidrógeno molecular y metano, por ser estos los bloques de construcción de moléculas orgánicas en la Tierra primitiva (Konn *et al.*, 2009; Klein *et al.*, 2019).

La serpentinización puede ocurrir a lo largo del lecho marino, desde chimeneas blancas o negras hasta el hidrotermalismo más distal de la dorsal. Por lo tanto, es probable que la serpentinización haya tenido lugar también en los mares primitivos. Los manantiales menos profundos y de menor temperatura, proporcionarían condiciones más favorables para la síntesis abiótica sostenida y la acumulación de compuestos de carbono reducido (Schulte *et al.*, 2006; Martín *et al.*, 2008; Russell *et al.*, 2010).

Así entonces, existe un conjunto de factores que hacen a estos ambientes, geoquímicamente muy activos (Martin *et al.*, 2008), un nicho potencial, en el cual, la energía térmica juega un papel notable promoviendo reacciones químicas.

## *Gradientes de pH, temperatura y presión*

Los ambientes hidrotermales presentan, a lo largo de su extensión, diferentes gradientes. Éstos son importantes pues diversas investigaciones señalan que para que ocurra la síntesis orgánica en estos ambientes es indispensable la existencia de gradientes naturales (**Baaske et al., 2007**). Esta visión tiene su origen en la hipótesis de la sopa primigenia. Sin embargo, dado que la composición química de la sopa prebiótica y los factores físicos que actuaron sobre ella son aún una incógnita, mucho menos se conoce el equilibrio termodinámico que tenía que alcanzar ese sistema (**Stüeken et al., 2013**). Las variables ambientales que podrían ser relevantes para la síntesis química y que se pueden encontrar en forma de gradientes son: temperatura, presión, pH y concentración de elementos (**Jackson, 2016**) y pH (**Baaske et al. 2007**).

## PRIMERAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

Hay diversas investigaciones en las que se han sintetizado una gran cantidad de compuestos de importancia biológica simulando ambientes primigenios; estos trabajos han servido como referente de las condiciones en que se pudieron haber formado las primeras moléculas orgánicas (**Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2004**). Es probable que el océano primitivo tuviera diferentes moléculas orgánicas disueltas. La mezcla contendría compuestos biológicamente relevantes tales como: ácidos carboxílicos, bases nitrogenadas, aminoácidos y azúcares (en gran medida como mezclas racémicas de sus enantiómeros D y L) (**Miller, 1993; Kitadai y Maruyama, 2018**).

Una de las premisas importantes de la evolución química establece que los compuestos orgánicos importantes para la vida actual también lo fueron cuando ésta se originó (**Alicia Negrón Mendoza, comp. pers.**). Sin embargo, el incremento de los conocimientos en química prebiótica demanda la realización estudios para afinar las propuestas de cómo ocurrió la evolución química en la Tierra. En este apartado se explicarán las razones por las que fueron seleccionadas las moléculas orgánicas que se utilizaron en los experimentos.

## Ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos han sido muy usados en experimentos de química prebiótica simulando diferentes ambientes primitivos terrestres y extraterrestres, utilizando fuentes de energía como la térmica y la radiación ionizante (Calvin, 1956; Negrón-Mendoza *et al.*, 1980; Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1982; Kitadai and Maruyama, 2018). Además, los ácidos carboxílicos son parte activa de procesos metabólicos en organismos actuales (Botta *et al.*, 2017; Badea y Radu, 2018).

### Ácido fórmico

El ácido metanóico (ácido fórmico) es el ácido orgánico más sencillo, su fórmula química es HCOOH (Fig. 3), el grupo carboxilo es el que le da las propiedades ácidas a esta molécula (Chang, 2010; McMurry, 2012). El ácido fórmico ha cobrado relevancia dentro del área de la química prebiótica debido a su obtención en experimentos afines (Oró *et al.*, 1974; Chadha and Choughuley, 1984; Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2004).



Figura 3. Estructura química del ácido fórmico (Mills, 2008; Hsing-Kwei y Curl, Jr., 1960).

En procesos biológicos, el ácido fórmico participa en distintas rutas metabólicas celulares, dedicadas a la obtención de energía a través de la fermentación (McKee *et al.*, 2003; Nelson y Cox, 2004). Su importancia se debe tanto a sus propiedades como ácido carboxílico, como a su poder reductor como hidroxialdehído (Weissermel y Arpe, 1981; López-Islas *et al.*, 2018). El ácido fórmico es un potente agente reductor, que al reaccionar con hidroxil aminoácidos produce aminoácidos como la serina, la treonina y la  $\beta$ -fenil serina (Nelson y Cox, 2004); estos aminoácidos son importantes en la síntesis de la acetil coenzima A (acetil-CoA), molécula iniciadora del ciclo de Krebs e intermediaria de diversas reacciones metabólicas (Carbonero-Zalduegui, 1976). Autores como Chadha y Choughuley (1984) y Kitadai y Murayama (2018), sugieren que esas reacciones pueden ocurrir en ambientes acuosos en un intervalo de temperatura entre 100 y 140 °C.

Se ha demostrado que el ácido fórmico en presencia de nonil mercaptano y hierro (a 250 °C y 200 MPa y en presencia de agua) produce ácido pirúvico<sup>8</sup>. Los hallazgos de este tipo de síntesis orgánica son particularmente importantes debido a que se llevan a cabo bajo un régimen de altas presiones y temperaturas (**Wächtershäuser, 2000**).

En trabajos en donde se han irradiado disoluciones de ácido fórmico en concentraciones de 10<sup>-4</sup> hasta 10<sup>-2</sup> M y pH menor a 4 se producen CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, como productos únicos y en rendimientos iguales (Reacción 2) (**Fricke et al., 1938; Colín-García, 2007**).

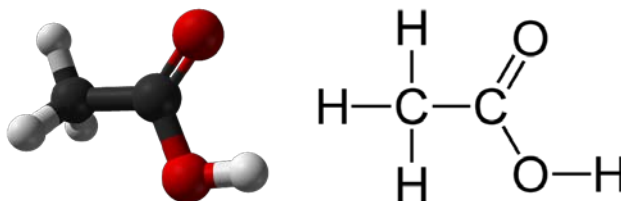


*Reacción 2. Principales productos de la radiólisis del ácido fórmico.*

El papel del ácido fórmico en la formación de CO<sub>2</sub>, así como en la regulación de la especiación del carbono en reacciones redox bajo condiciones hidrotermales tiene gran relevancia (**Seewald et al., 2006**).

### Ácido acético

El ácido etanoico (ácido acético) es el segundo ácido orgánico más simple Su fórmula química condensada en CH<sub>3</sub>COOH (Fig. 4).



*Figura 4. Estructura química del ácido acético (Mills, 2009).*

Este ácido se puede sintetizar por fermentación bacteriana. En presencia de suficiente oxígeno, la bacteria *Acetobacter* puede producir ácido acético a partir de una gran variedad de alimentos alcohólicos (**Lancaster, 2002**). También puede obtenerse a través de la reacción entre el metanol y el monóxido de carbono (**Yoneda et al., 2001**).

---

<sup>8</sup> El ácido pirúvico es uno de los constituyentes del ciclo del ácido cítrico y las vías que producen aminoácidos y azúcares (**McMurry, 2012**).

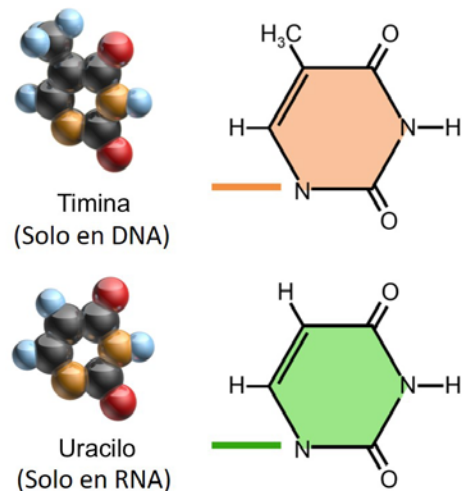
El ácido acético es un compuesto intermediario en rutas metabólicas, como el ciclo de Krebs (Alberts *et al.*, 2002). Es un precursor importante en la síntesis de la molécula acetyl-CoA (producida por el metabolismo de carbohidratos, ácidos grasos y aminoácidos) (Alberts *et al.*, 2002). Este ácido es fundamental para los procesos metabólicos, ya que contribuye en la conversión de grasas e hidratos de carbono en moléculas energéticas (Krebs, 1953; Nelson y Cox, 2000). Se ha identificado la síntesis de ácidos carboxílicos complejos en experimentos de radiólisis y termólisis del ácido acético (Josimović y Draganić., 1973; Negrón-Mendoza *et al.*, 1980; Negrón-Mendoza y Navarro-González, 1990; Colín-García, 1999; Gordeev *et al.*, 2007; Danilin *et al.*, 2009).

### *Bases nitrogenadas*

Las bases nitrogenadas son compuestos orgánicos cíclicos, que incluyen dos o más átomos de nitrógeno. Son parte fundamental en la construcción de nucleótidos, dinucleótidos y ácidos nucleicos, los cuales a su vez conforman el DNA y el RNA. En los seres vivos existen comúnmente cinco bases nitrogenadas: adenina, guanina (bases púricas), citosina, timina, y uracilo (bases pirimídicas). Las bases A, T, G y C se encuentran en el DNA, mientras que en el RNA en lugar de timina se encuentra el uracilo. Además de estar presentes en los ácidos nucleicos, las bases forman parte de moléculas energéticas como el ATP y el ADP. Estudios teóricos han abordado el problema de la síntesis de estas moléculas en condiciones similares a las de los sistemas hidrotermales (La Rowe y Regnier, 2008).

### *Timina*

La timina es una de las bases nitrogenadas (nucleobases) que constituyen a los ácidos nucleicos los cuales a su vez, contienen información genética. Es un compuesto orgánico heterocíclico pirimidínico (derivado de la pirimidina), junto con la citosina y el uracilo. La molécula de la timina, consiste en un anillo bencénico con dos átomos de carbono sustituidos por dos átomos de nitrógeno (Fig 5). Su fórmula condensada es  $C_5H_6N_2O_2$  (Gálvez-Sánchez, 2009). La diferencia entre la timina y el uracilo es que la timina tiene un metilo adicional (Neidle, 2008). La timina está presente en la estructura del DNA, mientras que el uracilo en la del RNA.



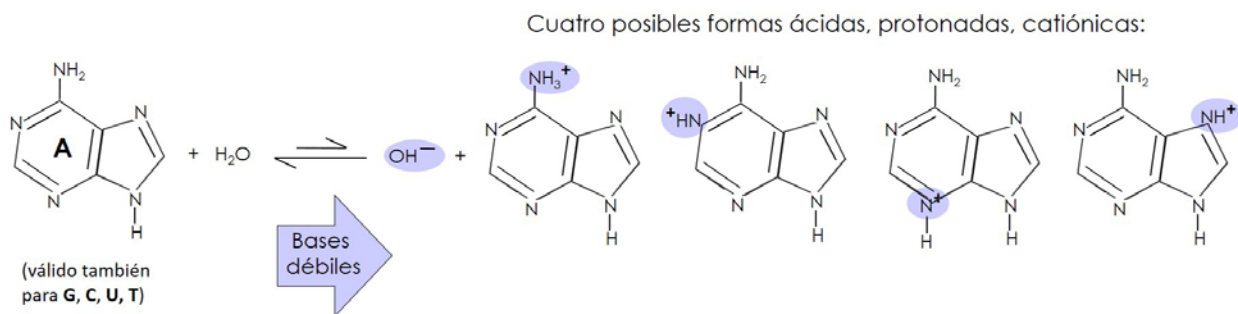
Modificado de **Blausen (2014)**.

*Figura 5.* Estructura de la timina y el uracilo.

La función principal de la timina es la misma que cumplen las otras bases nitrogenadas en el DNA, participar en la codificación necesaria para la síntesis de las proteínas, es decir, la timina es fundamental para las moléculas que funcionan como mensajeros intracelulares (**Rojas-Peña, 2004**). Combinada con el azúcar desoxirribosa, mediante un enlace glicosídico, la timina forma un derivado llamado timidina (un nucleósido). La timidina es de gran importancia debido a su participación en la biosíntesis del DNA y en la preservación y transferencia de información genética (**Mathews et al. 2002; The Oxford Pocket Dictionary of Current English 2018**).

Todas las bases nitrogenadas son bases débiles, pues sus átomos de nitrógeno se pueden protonar con valores de pK comprendidos entre 9 y 10 (**Luque y Herráez, 2001**); por lo que al hidrolizarse pueden presentar cargas parciales positivas (Reacción 5). Al presentar este carácter débilmente básico, pH intracelular, los grupos básicos aparecen mayoritariamente en forma desprotonada, por lo que carecen de carga eléctrica significativa (**Lönnberg, 2020**).





*Reacción 3. Hidrólisis de las bases nitrogenadas.*

(Alberts *et al.*, 2002; McMurry, 2012<sup>9</sup>)

La timina fue la primera base nitrogenada que se purificó a partir de una fuente natural, entre 1893 y 1894. La estructura aceptada de esta molécula se publicó en 1900 y fue confirmada cuando varios investigadores informaron sobre la síntesis del compuesto, durante el período de 1901 a 1910 (**The Oxford Pocket Dictionary of Current English 2018**). Como parte de las principales investigaciones con la timina, hay diversos estudios de su síntesis. Según un estudio realizado por **Choughuley y colaboradores (1977)**, su formación, aunque en pocas cantidades, puede verse favorecida generalmente en condiciones ácidas; aunque también se observó su síntesis en condiciones ligeramente básicas.

La timina ha sido sujeto de estudio en química prebiótica desde los años 70 del siglo pasado dada su importancia en mecanismos biológicos. Estas investigaciones son respaldadas con trabajos enfocados en su síntesis, simulando condiciones ambientales de la Tierra primitiva (**LaRowe y Regnier 2008**). Entre las investigaciones más destacadas de los últimos años, están los estudios de sorción en montmorillonita (**Zaia 2012; Villafañe et al. 2018**).

Las vidas medias de algunas nucleobases (bases nitrogenadas) a 100 °C, son muy cortas en una escala de tiempo geológica, como para permitir su acumulación. Específicamente, para la adenina y guanina se han estimado vidas medias de alrededor de 1 año, para la citosina 519 años, en el caso del uracilo 512 años y para la timina 56 años (**Levi y Miller, 1998**). Sin embargo, a 0 °C, se ha reportado estabilidad para la citosina, adenina, uracilo, guanina y timina, con vidas medias de 10<sup>6</sup> años, en especial para la timina 20 x 10<sup>8</sup> años a 0 °C a pH 7 (**Miyakawa et al, 2002; Rios y Tor,**

<sup>9</sup> Modificado de: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Organic/base.html>

**2013).** Estos hallazgos sugieren la posibilidad de que la formación de las bases nitrogenadas, haya tenido lugar a temperaturas menores a 100 °C (**Levi y Miller, 1998**).

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La síntesis de las moléculas prebióticas involucra factores diversos que deben ser estudiados de manera integral. Sin embargo, para comprender el comportamiento de todo el sistema, es necesario analizarlo por partes. ¿Qué variables elegir para hacer una investigación adecuada?

Los manantiales hidrotermales son ambientes que han sido propuestos como escenarios donde pudo ocurrir la síntesis abiótica de compuestos orgánicos en la Tierra primitiva. En estos sistemas la energía, la presencia de moléculas orgánicas y minerales, pudieron jugar papeles muy relevantes en el proceso de evolución química, tal como se ha demostrado en investigaciones teóricas y experimentales de química prebiótica (**Barros y Hoffman, 1985; Bada et al., 1995; Huber y Wächtershäuser, 1997; Kawamura, 2000, 2004; McCollom y Seewald, 2007; Martin et al., 2008; Sojo et al., 2016; Westall et al., 2018; Deamer et al., 2019; Deamer y Deamer, 2020; Omran y Pasek, 2020**). Para la realización de este trabajo se utilizaron dos fuentes de energía (la térmica y la radiación ionizante); tres moléculas orgánicas sencillas (dos ácidos carboxílicos y una base nitrogenada); y tres tipos de superficies minerales (olivino, apatita y pirita), para estudiar en el laboratorio el papel que algunas variables de estos sistemas pudieron jugar en la evolución química.

Esta investigación aportará conocimiento acerca del comportamiento de los compuestos orgánicos propuestos, simulando condiciones particulares de un sistema hidrotermal. En específico, con esta investigación se determinará la capacidad de las superficies minerales como agentes protectores, catalíticos y/o como concentradores de dichas moléculas orgánicas. Asimismo, se quiere probar la influencia de la energía térmica y la ionizante para promover reacciones químicas de síntesis de nuevas moléculas.

## **OBJETIVOS**

Considerando viable la hipótesis de la evolución química en sistemas hidrotermales y resaltando la importancia de cuatro variables (pH, temperatura, radiación y presencia de superficies sólidas) se propuso:

Simular en el laboratorio algunas variables (pH, energía térmica, radiación, superficies minerales) presentes en un ambiente hidrotermal submarino, cuya presencia pudo ser relevante en la Tierra primitiva, para entender el papel que tuvieron estos sistemas en la estabilidad de algunas moléculas y en la síntesis de otras.

### *Objetivos particulares*

- Estudiar la sorción del ácido fórmico y la timina en presencia de minerales característicos de los sistemas hidrotermales en la Tierra primitiva, como silicatos (olivino), fosfatos (apatita) y sulfuros (pirita), para evaluar el papel de los minerales como concentradores de moléculas orgánicas.
- Evaluar la influencia de las sales en los experimentos de sorción, con simulación de agua de mar de hace 4 Ga.
- Estudiar la descomposición y estabilidad de los ácidos fórmico y acético, sometido a la acción de dos fuentes de energía, radiación ionizante y calor.
- Identificar la formación de moléculas orgánicas de importancia prebiótica a partir de los ácidos orgánicos sometidos a radiólisis y termólisis.

## **MODELO DE UN SISTEMA HIDROTERMAL**

El modelo propuesto en este proyecto de tesis, consistió en simular de manera simplificada, algunos procesos que ocurren en los ambientes hidrotermales, tomando en consideración trabajos previos relacionados con la química prebiótica en sistemas hidrotermales, con el objetivo de proponer diferentes combinaciones de variables posibles en la Tierra primitiva para un escenario de evolución química.

En la primera etapa, se estudió la sorción de la timina y el ácido fórmico en disolución acuosa en tres superficies minerales, olivino, apatita y pirita. Estos experimentos de sorción se realizaron en dos grupos. En el primer grupo se utilizó H<sub>2</sub>O desionizada y para el segundo se preparó H<sub>2</sub>O de mar artificial (simulación de los mares del Hadeano en la Tierra hace 4 Ga).

En la segunda y tercera etapa del modelo, se estudiaron los efectos de la radiación y la energía térmica en disoluciones de ácido acético y ácido fórmico. Inicialmente se analizaron las disoluciones acuosas homogéneas y, en otra fase experimental, se incluyó olivino tanto a las muestras con ácido acético como a las de ácido fórmico.

En la figura 6 se muestra un esquema general del procedimiento experimental que se llevó a cabo en esta investigación. Cada experimento será descrito con mayor detalle en los capítulos siguientes.

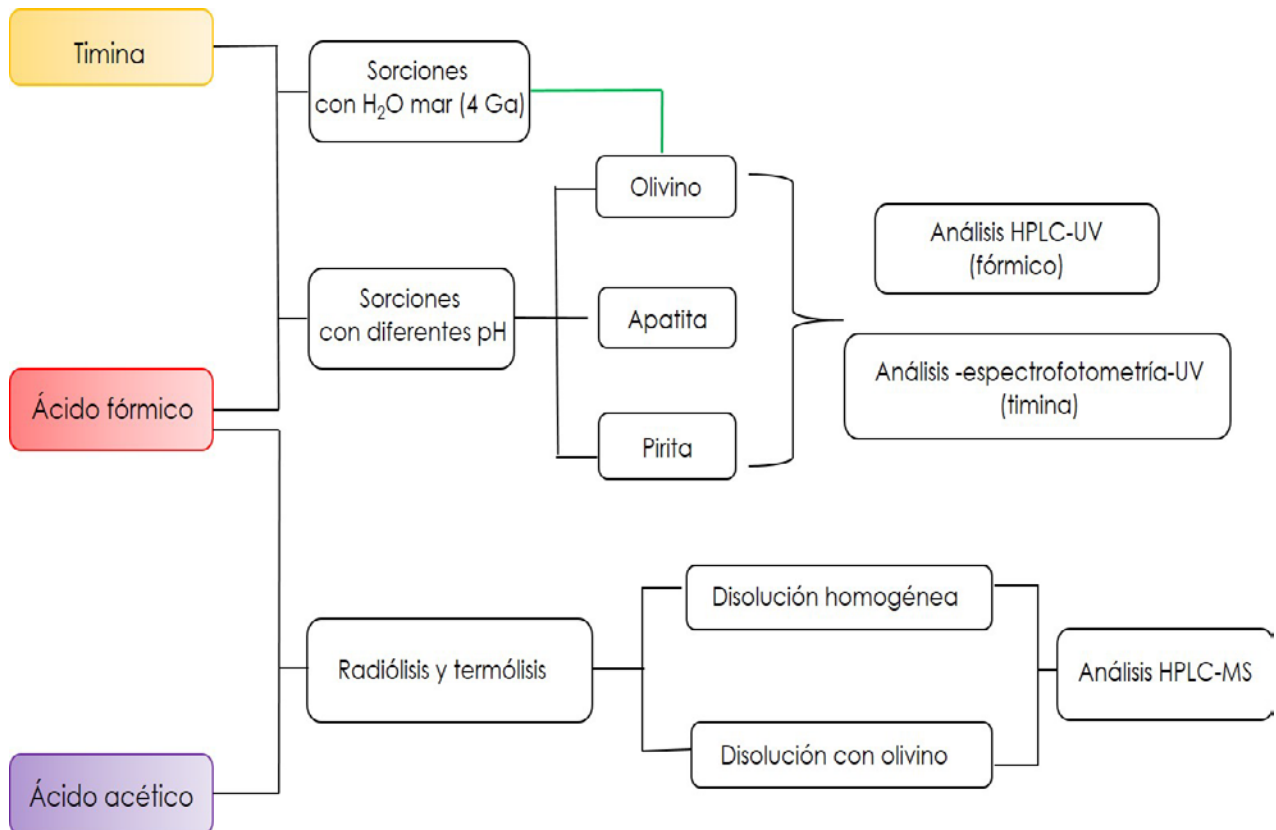


Figura 6. Esquema general del procedimiento experimental.

## REFERENCIAS

- Alberts, B., Dennis, B., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. y Watson, J. D. (2002) *Biología Molecular de la Célula*. Tercera edición. Ediciones Omega. 1387 pp.
- Altair, T.; Borges, L.G.F.;Galante, D.; Varela, H. *Experimental Approaches for Testing the Hypothesis of the Emergence of Life at Submarine Alkaline Vents*. *Life* 2021, 11, 777. <https://doi.org/10.3390/life11080777>
- Bada, J.L., Miller, S.L., and Zhao, M. (1995). *The stability of amino acids at submarine hydrothermal vent temperatures*. *Orig Life Evol Biosph* 25:111–118.
- Badea, G. I. and Radu, G. L. (2018). *Introductory Chapter: Carboxylic Acids - Key Role in Life Sciences, Carboxylic Acid - Key Role in Life Sciences*, Georgiana Ileana Badea and Gabriel Lucian Radu, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.77021. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/61152>
- Baross, J. A. and Hoffman, S. E. (1985). *Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life*. *Origins of Life* 15, pp 327-345.
- Baaske, P., Weinert, F. M., Duhr, S., Lemke, K. H., Russell, M. J., & Braun, D. (2007). *Extreme accumulation of nucleotides in simulated hydrothermal pore systems*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(22), 9346–9351. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609592104>
- Bermudez, G. M. A. (2015) *Los orígenes de la Biología como ciencia. El impacto de las teorías de evolución y las problemáticas asociadas a su enseñanza y aprendizaje*. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, Universidad de Cádiz 12(1), 66-90.
- Blausen.com staff (2014). *Medical gallery of Blausen Medical 2014*. *WikiJournal of Medicine* 1 (2). DOI:10.15347/wjm/2014.010. [https://en.wikiversity.org/wiki/WikiJournal\\_of\\_Medicine/Medical\\_gallery\\_of\\_Blausen\\_Medical\\_2014#/media/File:Blausen\\_0324\\_DNA\\_Pyrimidines.png](https://en.wikiversity.org/wiki/WikiJournal_of_Medicine/Medical_gallery_of_Blausen_Medical_2014#/media/File:Blausen_0324_DNA_Pyrimidines.png) (18 de febrero de 2021)
- Boiteau, L. and Pascal, R. (2011). *Energy Sources, Self-organization, and the Origin of Life*. *Origins of Life and Evolution of the Biospheres*, Vol. 41, Issue 1, pp 23-33.
- Bottke, W. F. & Norman, M. D. (2017) *The late heavy bombardment*. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 45:619-647.
- Botta, L., Mattia Bizzarri, B., Piccinino, D., Fornaro, T., Robert Brucato, J., & Saladino, R. (2017). *Prebiotic synthesis of carboxylic acids, amino acids and nucleic acid bases from formamide under photochemical conditions\**. *The European Physical Journal Plus*, 132(7). doi:10.1140/epjp/i2017-11631-5
- Calvin, M. (1956) *Chemical evolution and the origin of life*. *American Scientist*, Vol. 44, No. 3, pp. 248-263.
- Carbonero Zalduegui, Pilar (1976). *Metabolismo de aminoácidos*. . E.T.S.I. Agrónomos, Madrid. ISBN 8474010063
- Cardona, C., Mateos, I., & Orensanz, L. (2006). Alfonso L. Herrera: Controversia y debates durante el inicio de la biología en México. *Historia Mexicana*, 55(3), 973-1013. Retrieved November 4, 2020, from <http://www.jstor.org/stable/25139665>
- Cartwright, J. H. E., Russell, M. J. (2019). *The origin of life: the submarine alkaline vent theory at 30*. *Interface Focus* 9: 20190104. <http://dx.doi.org/10.1098/rsfs.2019.0104>
- Chadha, M. S., & Choughuley, A. S. U. (1984). *Synthesis of prebiotic molecules? Role of some carbonyl compounds in prebiotic chemistry*. *Origins of Life*, 14(1-4), 469–476. doi:10.1007/bf00933693
- Chang, R. (2010). *Química*. Décima edición. Ed. McGraw-Hill. Cap. 15, p. 659-711.
- Choughuley, A. S. U., Subbaraman, A. S., Kazi, Z. A., & Chadha, M. S. (1977). *A possible prebiotic synthesis of thymine: Uracil-formaldehyde-formic acid reaction*. *Biosystems*, 9(2-3), 73–80. doi:10.1016/0303-2647(77)90014-4

Cleaves II, H. J. (2013). *Prebiotic Chemistry: Geochemical Context and Reaction Screening*. *Life*, 3(2), 331–345. doi:10.3390/life3020331.

Cockell, C. S. (2006). *Origin and emergence of life under impact bombardment*. *Philosophical Transactions of The Royal Society B*, 361; 1845-1856 pp.

Colín-García, M. (1999). *Efectos de la presencia de montmorillonita de sodio en la radiólisis del ácido succínico y sus posibles implicaciones en evolución química*. Tesis de licenciatura-Facultad de Ciencias, UNAM. 67 pp.

Colín-García, M. (2007). *Implicaciones biológicas del material orgánico complejo formado en simulaciones de laboratorio de núcleos cometarios*. Tesis de doctorado-Facultad de Ciencias, UNAM. 159 pp.

Colín-García, M., Heredia, B. A., Cordero, T. M. G., Camprubí, C. 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*. Vol. 68, No. 3, p. 599-620.

Conway, E. (1942). *The Chemical Evolution of the Ocean*. *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section B: Biological, Geological, and Chemical Science*, 48, 161-212. Retrieved November 13, 2020, from <http://www.jstor.org/stable/20490802>

Corliss, J. B., Barros, J. A. y Hoffman, S. E. (1981), *An hypothesis concerning the relationships between submarine hot springs and the origins of life on Earth*. *Oceanologica Acta*. *Proceedings 26<sup>th</sup> International Geological Congress, Geology of oceans symposium*, Paris, July 7-17, 1980, 59-69 pp.

Curtis, Helena, Sue Barnes, Adriana Shenk y Graciela Flores (2007). *Invitación a la biología*. Buenos Aires: Editorial Médica Panamericana.

Danilin, D. I., Zakharova, E. V., Tananaev, I. G., & Egorov, G. F. (2009). *Effect of radiation and heating on acid products of acetic acid radiolysis in concentrated nitrate solution*. *Radiochemistry*, 51(1), 38–41. doi:10.1134/s1066362209010093

Da Silva, L., Maurel, MC. & Deamer, D. (2015) *Salt-Promoted Synthesis of RNA-like Molecules in Simulated Hydrothermal Conditions*. *Journal of Molecular Evolution*. 80:86–97. <https://doi.org/10.1007/s00239-014-9661-9>

Deamer, D., Damer, B., & Kompanichenko, V. (2019). *Hydrothermal Chemistry and the Origin of Cellular Life*. *Astrobiology*. doi:10.1089/ast.2018.1979

Deamer, B., & Deamer, D. (2020). *The Hot Spring Hypothesis for an Origin of Life*. *Astrobiology*. doi:10.1089/ast.2019.2045

De Ronde, C. E. J., Channer, D. M. de R., 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*, Vol. 61, No. 19. pp. 4025-4042.

De Vries, S. T., Nijman, W., & de Boer, P. L. (2010). *Sedimentary geology of the Palaeoarchean Buck Ridge (South Africa) and Kittys Gap (Western Australia) volcano-sedimentary complexes*. *Precambrian Research*, 183(4), 749–769. doi:10.1016/j.precamres.2010.09.0

Eschenmoser, A. & Volkan Kiskürek, M. (1996). *Chemistry and the Origin of Life*. *Helvetica Chimica Acta*, 79, pp 1249–1259.

Fox, S. W. (1957). *The chemical problem of spontaneous generation*. *Journal of Chemical Education*, 34(10), 472. doi:10.1021/ed034p472

Fricke, H., Hart E.J. & H.P. Smith. (1938). *Chemical Reactions of Organic Compounds with X-Ray Activated Water*. *Journal of Chemical Physics*. 6: 229-240.

B. Ronald Frost, James S. Beard, *On Silica Activity and Serpentinization*, *Journal of Petrology*, Volume 48, Issue 7, July 2007, Pages 1351–1368, <https://doi.org/10.1093/petrology/egm021>

Gálvez-Sánchez, F. J. (2009). *Ácidos nucleicos*. Master Ingeniería Biomédica. Química Aplicada a la Ingeniería Biomédica. Universidad Politécnica de Valencia, 26 pp.

García, C. D., Casas, P. B. y Regalia, M. (2016) *Origen de la vida basada en la complejidad biológica de los organismos: una revisión*. *Visión Electrónica*, 10(1).

Gargaud, M., López-García, P. \_ Martin, H. (2011). *Origins and Evolution of Life. an Astrobiological Perspective*. NY, USA. Cambridge University Press.

Garwood, R. J. (2012) *Patterns In Palaeontology: The first 3 billion years of evolution. Palaeontology*. Volume 2, Article 11, 1-14. Online: <https://www.palaeontologyonline.com/articles/2012/patterns-in-palaeontology-the-first-3-billion-years-of-evolution/>

Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K. y Morbidelli, A. (2005), *Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets*. Nature, vol. 435, 466-469 pp.

González-López, L. A. (2016), *Estabilidad del ácido acético en condiciones de altas temperaturas y dosis de radiación: importancia en estudios de química prebiótica*. Tesis de maestría en Ciencias de la Tierra. UNAM, 101 p.

Gordeev, A.V., Kosareva, I.M., Bykov, G.L. & Ershov, B. G. (2007). *Simulation of the radiation-chemical transformations of acetic acid in aqueous solutions*. High Energy Chemistry 41:233-238. <https://doi.org/10.1134/S0018143907040030>

Harrison T. M. 2009. The Hadean crust: evidence from >4 Ga zircons. *Annuario. Review of Earth Planetary Sciences*. 37:479-505

Harrison T. M. (2020) *Hadean Earth*. Springer Nature Switzerland AG. 391 pp.

Hersch, B., Whicher, A., Camprubi, E., Watson, C., Dartnell, L., Ward, J., Evans, J. R. G. & Lane, N. (2014) *An Origin-of-Life Reactor to Simulate Alkaline Hydrothermal Vents*. *Journal of Molecular Evolution* 79:213-227. <https://doi.org/10.1007/s00239-014-9658-4>

Heubeck, C., & Lowe, D. R. (1994) *Depositional and tectonic setting of Archean moodies group, Barberton Greenstone Belt, South Africa*. *Precambrian Research* 68:257-290.

Hofmann, A. (2010). *Archaean Hydrothermal Systems in the Barberton Greenstone Belt and Their Significance as a Habitat for Early Life. Earliest Life on Earth: Habitats, Environments and Methods of Detection*, 51-78. doi:10.1007/978-90-481-8794-2\_3

Holland, H.D., 1984, *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*: Princeton, Nueva Jersey, Princeton University Press, 582

Holland, H. D., Lazar, B., & McCaffrey, M. (1986). *Evolution of the atmosphere and oceans*. Nature, 320(6057), 27-33. <https://doi.org/10.1038/320027a0>

Holm, N. G., & Andersson, E. (2005). *Hydrothermal Simulation Experiments as a Tool for Studies of the Origin of Life on Earth and Other Terrestrial Planets: A Review*. *Astrobiology*, 5(4), 444-460. doi:10.1089/ast.2005.5.444

Holm, N. G., Oze, C., Mousis, O., Waite, J. H. and Guilbert-Lepoutre, A. (2015). *Serpentinization and the formation H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on celestial bodies (planets, moons, comets)*. *Astrobiology*. Vol. 15, No. 7, pp. 587-600. <https://doi.org/10.1089/ast.2014.1188>

Hsing-Kwei R. F. & Curl, Jr. (1960). *Microwave Spectrum of O<sup>18</sup> Formic Acid and Structure of Formic Acid*. *The Journal of Chemical Physics* 32: 1592-1594. DOI:10.1063/1.1730986

Huber, C. & Wächtershäuser, G. Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe, Ni)S under primordial conditions. *Science* 276, 245-247 (1997)

Iyer, K. (2007) *Mechanisms of serpentinization and some geochemical effects*. Dissertation for the degree of Doctor Scientiarum Physics of Geological Processes, Faculty of Mathematics and Natural Sciences. Series of dissertations submitted to the Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo, No. 674.

Jackson, J. B. (2016), *Natural pH gradients in hydrothermal alkali vents were unlikely to have played a role in the origin of life*. *J Mol Evol* 83: 1-11 pp.

Josimović, L., & Draganić, I. (1973). *The radiolysis of acetic acid in aqueous solutions and acetic acid-water mixtures*. *International Journal for Radiation Physics and Chemistry*, 5(6), 505-512. doi:10.1016/0020-7055(73)90013-2

Kasting, J. F. (1990) *Bolide impacts and the oxidations state of carbon in the earth's early atmosphere*. *Origins of Life and Evolution of the Atmosphere*, 20:199-231.

Kawamura, K. (2000). *Monitoring Hydrothermal Reactions on the Millisecond Time Scale Using a Micro-Tube Flow Reactor and Kinetics of ATP Hydrolysis for the RNA World Hypothesis*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 73(8), 1805–1811. doi:10.1246/bcsj.73.1805

Kawamura, K. (2004). *Behaviour of RNA under hydrothermal conditions and the origins of life*. *International Journal of Astrobiology*, 3(4), 301–309. doi:10.1017/s1473550405002284

Kelley, D. S., Karson, J. A., Blackman, D. K., Früh-Green, G. L., Butterfield, D. A. Rivizzigno, P. & the AT3-60 Shipboard Party (2001). *An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N*. *Nature*, 412(6843), 145–149. doi:10.1038/35084000

Kelley, D. S., Karson, J. A., Früh-Green, G. L., Karson, J. A. & Ludwig, K. A. (2007). *The lost city Hydrothermal Field Revisited*. *Oceanography*, Vol. 20, no. 4.

Kitadai, N. & Murayama, S. (2018) *Origins of building blocks of life: A review*. *Geoscience Frontiers* 9, 1117-1153 pp.

Klein, F., Grozeva, N. G. & Seewald, J. S. (2019). *Abiotic methane synthesis and serpentinization in olivine-hosted fluid inclusions*. *PNAS* 116, No. 36, pp. 17666-17672. <https://doi.org/10.1073/pnas.1907871116>

Konn, C., Charlou, J. L., Donval, J. P., Holm, N. G., Dehairs, F., & Bouillon, S. (2009). *Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents*. *Chemical Geology*, 258(3-4), 299–314. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.10.034

Krebs, H. A. (1953). *The citric acid cycle*. Nobel Lecture. On line: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/krebs-lecture.pdf>

Lamadrid, H. M., Rimstidt, J. D., Schwarzenbach, E. M., Klein, F., Ulrich, S., Dolocan, A. & Bodnar, R. J. (2017) Effect of water activity on rates of serpentinization of olivine. *Nature Communications*, 8:16107. <https://doi.org/10.1038/ncomms16107>

Lancaster, Mike (2002). *Green Chemistry, an Introductory Text*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. pp. 262–66. ISBN 0-85404-620-8.

Lang SQ, Brazelton WJ. (2020). Habitability of the marine serpentinite subsurface: a case study of the Lost City hydrothermal field. *Phil. Trans. R. Soc. A* 378: 20180429. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2018.0429>

La Rowe, D., and Regnier, P. (2008). Thermodynamic Potential for the Abiotic Synthesis of Adenine, Cytosine, Guanine, Thymine, Uracil, Ribose, and Deoxyribose in Hydrothermal Systems: Origins of Life and Evolution of Biospheres 38(5): 383-397.

Lazcano, A., Oró, J., & Miller, S. L. (1983). *Primitive Earth environments: organic syntheses and the origin and early evolution of life*. *Precambrian Research*, 20(2-4), 259–282. doi:10.1016/0301-9268(83)90076-1

Lazcano, A. (2005). *L'astrobiologia i l'estudi de l'aparició de la vida a l'Univers*, En: II Simposi Omnis Cellula, Origen de la vida I Evolució. Societat Biologia Catalana I. E. C. Secció d'Estudiants.

Levy, M., & Miller, S. L. (1998). *The stability of the RNA bases: Implications for the origin of life*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95(14), 7933–7938. doi:10.1073/pnas.95.14.7933

Lönnberg, H. (2020). 1 Nucleosides: structure, nomenclature and solution equilibria. In *Chemistry of Nucleic Acids* (pp. 1-30). Berlin, Boston: De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110609295-001>

López-Islas A, Colín-García M, Negrón-Mendoza A (2018). Stability of aqueous formaldehyde under  $\gamma$  irradiation: prebiotic relevance. *International Journal of Astrobiology*, 1–6. <https://doi.org/10.1017/S1473550418000368>

Lowe, D. R. (1994) *Accretionary history of the Archean Barberton Greenstone Belt (3.55-3.22 Ga), southern Africa*. *Geology* 1994; 22 (12): 1099–1102. doi:[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1994\)022<1099:AHOTAB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1994)022<1099:AHOTAB>2.3.CO;2)

Lowe, D. R., & Byerly, G. R. (2003). *Ironstone pods in the Archean Barberton greenstone belt, South Africa: Earth's oldest seafloor hydrothermal vents reinterpreted as Quaternary subaerial springs*. *Geology*, 31(10), 909. doi:10.1130/g19664.1

Ludwig, K. A., & Kelley, D. S. (2007). *Lost City Hydrothermal Field*. *AccessScience*. Retrieved November 10, 2020, from <https://doi.org/10.1036/1097-8542.YB070220>



Luque, C. J., & Herráez, S. Á. (2001). *Tema 4. Estructura primaria de ácidos nucleicos*. En: Texto ilustrado de Biología Molecular e Ingeniería Genética. Conceptos, técnicas y aplicaciones en ciencias de la salud. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid. Editorial Harcourt. 31-36 p.

Marshall-Bowman, K., Ohara, S., Sverjensky, D. A., Hazen, R. M., & Cleaves, H. J. (2010). Catalytic peptide hydrolysis by mineral surface: Implications for prebiotic chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20), 5852-5861.

Martin, W., Baross, J., Kelley, D. and Russell, M. J. (2008). *Hydrothermal vents and the origin of life*. Nature Reviews. Microbiology, Vol. 6, pp 805-814.

McCollom, T.M. & Seewald J.S. (2007) Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chem. Rev.*107, 382–401

McKee, T., McKee, J. R. T., y McKee, J. R. (2003) *Bioquímica: la base molecular de la vida*. McGraw-Hill/Interamericana, 773 p.

McMurry, J. (2012) *Organic Chemistry*. Eighth edition. Brooks/Cole, Cengage Learning. Electronic version, Chapter 3. *Organic compounds: Alkanes and their stereochemistry*, 74-107 pp.

Miller, S. L. (1953). *A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions*. *Science*, 117(3046), 528–529. doi:10.1126/science.117.3046.528

Miller, S. L., & Urey, H. C. (1959). Organic compound synthesis on the primitive Earth. *Science*, 130, 251–251. doi: 10.1126/science.130.3370.245

Miller, S. L. (1993). *The Prebiotic Synthesis of Organic Compounds on the Early Earth*. *Organic Geochemistry*, 625–637. doi:10.1007/978-1-4615-2890-6\_30

Mills, B. (2008) *Archivo:Formic-acid-3D-balls-B.png*. On line: <https://es.m.wikipedia.org/wiki/Archivo:Formic-acid-3D-balls-B.png> (11 de marzo de 2021).

Mills, B. (2009) Ball and stick model of acetic acid. On line: [https://en.wikipedia.org/wiki/Acetic\\_acid#/media/File:Acetic-acid-CRC-GED-3D-balls-B.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Acetic_acid#/media/File:Acetic-acid-CRC-GED-3D-balls-B.png) (19 de junio de 2021).

Morse, J.W., Mackenzie, F.T. Hadean Ocean Carbonate Geochemistry. *Aquatic Geochemistry* 4, 301–319 (1998). <https://doi.org/10.1023/A:1009632230875>

Müntener, O. (2010) *Serpentine and serpentinization: A link between planet formation and life*. *Geology*; 38;959-960, doi: 10.1130/focus102010.1

Neidle, S. (2008). 2 – *The Building-Blocks of DNA and RNA*. In: Principles of Nucleic Acid Structure, 20-37, p. Academic Press. The School of Pharmacy University of London. <https://doi.org/10.1016/B978-012369507-9.50003-0>

Negron-Mendoza, A., Graff, R.L. & Ponnampereuma, C.  $\gamma$ -Irradiation of malic acid in aqueous solutions. *Origins Life Evol Biosphere* 10, 335–341 (1980). <https://doi.org/10.1007/BF00928305>

Nelson DL, Cox MM (2000). *Lehninger Principles of Biochemistry*. USA: Worth Publishers. p. 724. ISBN 978-1-57259-153-0.

Mendoza, A. N., & Ponnampereuma, C. (1982). *Prebiotic formation of higher molecular weight compounds from the photolysis of aqueous acetic acid*. *Photochemistry and Photobiology*, 36(5), 595–597. doi:10.1111/j.1751-1097.1982.tb04421.x

Miyakawa, S., Cleaves, H. J., & Miller, S. L. (2002). *The cold origin of life: B. Implications based on pyrimidines and purines produced from frozen ammonium cyanide solutions*. *Origins of life and evolution of the biosphere. The journal of the International Society for the Study of the Origin of Life*, 32(3), 209–218. <https://doi.org/10.1023/a:1019514022822>

Negrón-Mendoza, A., Navarro-González, R. The  $\gamma$ -irradiation of aqueous acetic acid-clay suspensions. *Origins Life Evol Biosphere* 20, 377–387 (1990). <https://doi.org/10.1007/BF01808132>

Negrón-Mendoza, A., & Ramos-Bernal, S. (2004). The Role of Clays in the Origin of Life. *Origins*, 181–194. doi:10.1007/1-4020-2522-x\_12

Nelson, D. L. and Cox, M. M. (2004) *Lehninger: Principles of Biochemistry*, four edition. Freeman and Co., New York. (Chapter 18: Amino acids oxidation and the production of urea 656-689 p.). ISBN 0-7167-4339-6

Nisbet, E. G. y Fowler, C. M. R. (1996), *The hydrothermal imprint on life: did heat-shock proteins, metalloproteins and photosynthesis begin around hydrothermal vents?* Geological Society, London, Special Publications, 118: 239-251.

Observatorio Astronómico Nacional (IGN) Jesús Martín-Pintado Martín (1997) *El origen de la vida*. Anuario Astronómico del Observatorio de Madrid. Nuevos ficheros de estilo. Apartado Alcalá de Henares.

Omran, A., & Pasek, M. (2020). *A Constructive Way to Think about Different Hydrothermal Environments for the Origins of Life*. *Life* (Basel, Switzerland), 10(4), 36. <https://doi.org/10.3390/life10040036>

Oparin, A. I. (1938) *The origin of life*. Translation, with Annotations, by Prof. Sergius Morgulis, Macmillan, Company, New York, 8s. 6d. net.

Oró, J., Miller, S. L., Ponnampertuma y Young, R. S. (1974) *Cosmochemical Evolution and Origins of Life 2*. D. Reidel, Publishing Company. Springer Science and Business Media Dordrecht-Holland.

Ortega-Gutiérrez, F. (2015) *El origen geológico de la vida: Una perspectiva desde la meteorítica*. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 181(1):71-81.

Pantoja A. J. y Gómez, C. J. A. (2004). Los sistemas hidrotermales y el origen de la vida. *Ciencias* 75, julio-septiembre, 14-22.

Peretó, J. (2005) *Controversies on the origin of life*. Review article, *International Microbiology*. 8:23-31.

Peretó, J. (2012) *Out of fuzzy chemistry: from prebiotic chemistry to metabolic networks*. *Chemistry Society Review*. 41, 5394-5403. DOI: 10.1039/c2cs35054h

Pinti, D. L. (2005). *The origins and evolution of the oceans*. In: *Lectures in Astrobiology*, Vol. 2, Chapter 3, Eds. Gargaud, M., Barbier, b., Martin, H., Reisse, J. Springer. 83-112.

Pla-García, J. y Menor-Salván, C. (2017). *La composición química de la atmósfera primitiva del planeta Tierra*. *Anales de Química*. Real Sociedad Española de Química. 113(1), 16-26.

Rauchfuss, H. (2008) *Chemical evolution and origin of life*. Chapter 4. "Chemical Evolution", 87-124 pp. Springer Science & Business Media.

Rios, A. C., & Tor, Y. (2013). *On the Origin of the Canonical Nucleobases: An Assessment of Selection Pressures across Chemical and Early Biological Evolution*. *Israel Journal of Chemistry*, 53(6-7), 469-483. doi:10.1002/ijch.201300009

Roumejon, S., Cannat, M., Agrinier, P., Godard, M., & Andreani, M. (2015) *Serpentinization and Fluid Pathways in Tectonically Exhumed Peridotites from the Southwest Indian Ridge (62-65 E)*. *Journal of Petrology*, 56(4), 703-734. doi:10.1093/petrology/egv014

Rojas-Peña, I. (2004) *El origen de la vida sobre la Tierra*. Instituto de Física, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile. Università degli studi di Genova Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali Dipartimento di Fisica, 36 pp.

Russell, M. J., Arndt, N. T. *Geodynamic and metabolic cycles in the Hadean*. *Biogeosciences*, European Geosciences Union, 2005, 2 (1), pp.97-111. hal-00330310

Russell, M. J. y Hall, A. J. (1997). *The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front*. *Journal of the Geological Society*. London, Vol. 154: 377-402 pp.

Russell MJ, Hall AJ, Martin W. (2010) *Serpentinization as a source of energy at the origin of life*. *Geobiology*; 8(5):355-371. doi: 10.1111/j.1472-4669.2010.00249.x. PMID: 20572872.

Sánchez-Santillán, N., Sánchez-Trejp, R. de la Lanza, E. G. y Garduño, R. E. *Evolución del clima a través de la historia de la tierra*. *Rev. Reflexiones* 93 (1): 121-132 pp.

Schrenk, M. O., Brazelton, W. J., & Lang, S. Q. (2013). *Serpentinization, Carbon, and Deep Life*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1), 575-606. doi:10.2138/rmg.2013.75.18

Schulte M, Blake D, Hoehler T, McCollom T. *Serpentinization and its implications for life on the early Earth and Mars*. *Astrobiology*. 2006 Apr;6(2):364-76. doi: 10.1089/ast.2006.6.364. PMID: 16689652.

- Seewald, J. S., Zolotov, M. Y., & McCollom, T. (2006). *Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2), 446–460. doi:10.1016/j.gca.2005.09.002
- Shock, E. L. (1992), *Chemical environments of submarine hydrothermal systems* En: Marine hydrothermal systems and the origin of life, Chapter 5). Editor: N. G. Holm; Reimpreso de Origins of Life and Evolution of the Biosphere 22: 67-107 pp.
- Simoneit, B. R. T. (1995) *Evidence for organic synthesis in high temperature aqueous media-facts and prognosis*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 25:119-140.
- Sleep, N. H., Zahnle, K. J., Kasting, J. F., & Morowitz, H. J. (1989). *Annihilation of ecosystems by large asteroid impacts on the early Earth*. *Nature*, 342(6246), 139–142. doi:10.1038/342139a0
- Sleep N. H. (2010). The Hadean-Archaeon environment. *Cold Spring Harbor perspectives in biology*, 2(6), a002527. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a002527>
- Sojo, V., Herschy, B., Whicher, A., Camprubí, E., & Lane, N. (2016). *The Origin of Life in Alkaline Hydrothermal Vents*. *Astrobiology*, 16(2), 181–197. doi:10.1089/ast.2015.1406
- Stüeken, E.E., Anderson, R.E., Bowman, J.S., Brazelton, W.J., Colangelo-Lillis, J., Goldman, A.D., Som, S.M. and Baross, J.A. (2013), *Did life originate from a global chemical reactor?* *Geobiology*, 11: 101-126. <https://doi.org/10.1111/gbi.12025>
- Suárez-Bosche, N. E., Suárez Arriaga, M-C., Samaniego, F. & Delgado, V. (2005) *Fundamental Characteristics of Hydrothermal Submarine Systems and Preliminary Evaluation of its Geothermal Potential in Mexico*. Proceedings World Geothermal Congress 2005 Antalya, Turkey, 24-29 April 2005.
- Ueda, H., & Shibuya, T. (2021) *Composition of the Primordial Ocean Just after Its Formation: Constraints from the Reactions between the Primitive Crust and a Strongly Acidic, CO<sub>2</sub>-Rich Fluid at Elevated Temperatures and Pressures*. *Minerals*, 11(4), 389. <https://doi.org/10.3390/min11040>
- Vance, S. D., & Daswani, M. M. (2020). *Serpentinite and the search for life beyond Earth*. *Phil. Trans. R. Soc. A* 378: 20180421. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2018.0421>
- Villafañe - Barajas, S. A. (2015). *Estabilidad del ácido malónico bajo las condiciones presentes en manantiales hidrotermales blancos*. Tesis de Licenciatura, Ciencias de la Tierra, UNAM, 73 p.
- Villafañe-Barajas, S.A., Baú, J.P.T., Colín-García, M. *et al.* Salinity Effects on the Adsorption of Nucleic Acid Compounds on Na-Montmorillonite: a Prebiotic Chemistry Experiment. *Orig Life Evol Biosph* **48**, 181–200 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11084-018-9554-9>
- Villafañe-Barajas S. A. & Colín-García, M. (2021). Submarine hydrothermal vent systems: the relevance of dynamic systems in chemical evolution and prebiotic chemistry experiments. *International Journal of Astrobiology* 1–8. <https://doi.org/10.1017/S1473550421000331>
- Wächtershäuser, G. (2000). *Life as we don't know it*. Origin of life. Volume 289. No. 5483, 1307-1308 pp.
- Walker, J. C. G. (1977) *Evolution of the Atmosphere*, Macmillan Publishing Co., New York, p. 318.
- Walker, J.C.G. Carbon dioxide on the early earth. *Origins Life Evol Biosphere* **16**, 117–127 (1985). <https://doi.org/10.1007/BF01809466>
- Weissermel, K. and Arpe, H-J. (1981) *Química orgánica industrial*. Productos de partida e intermediarios más importantes. Edición española-Editorial Reverté, 358 pp.
- Westall, F., Hickman-Lewis, K., Hinman, N., Gautret, P., Campbell, K. A., Bréhéret, J. G., & Brack, A. (2018). *A Hydrothermal-Sedimentary Context for the Origin of Life*. *Astrobiology*, 18(3), 259–293. doi:10.1089/ast.2017.1680
- Yoneda, N., Kusano, S., Yasui, M., Pujado, P., & Wilcher, S. (2001). *Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid*. *Applied Catalysis A: General*, 221(1-2), 253–265. doi:10.1016/s0926-860x(01)00800-6
- Zaia, D. A. M. (2012). *Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: a few suggestions for prebiotic chemistry experiments*. *International Journal of Astrobiology*, 11(04), 229–234. doi:10.1017/s1473550412000195

## CAPÍTULO SEGUNDO

### INTERACCIONES DE MINERALES CON ÁCIDO FÓRMICO Y TIMINA SIMULACIONES DEL MAR PRIMITIVO

#### INTRODUCCIÓN

La sorción es un proceso que consiste en la capacidad de las superficies sólidas de atraer moléculas en disoluciones acuosas o gaseosas con las que están en contacto (**Artioli, 2008; Britannica, Encyclopaedia, 2022**). La sorción puede ocurrir en la superficie interna o externa del sólido. Por ejemplo, la montmorillonita tiene una estructura cristalina particular, ya que está conformada por láminas que son potencialmente sitios de sorción, tanto en sus superficies, como en los canales interlaminares; en estos últimos, el proceso de sorción se da, mayoritariamente, por intercambio catiónico entre la molécula sorbida los iones que ocupan el espacio del canal (**Burton *et al.*, 1974; Ferris *et al.*, 1989; Hashizume *et al.*, 2010; Hashizume, 2012; Deer *et al.*, 2013**).

Las sorciones pueden ocurrir por interacción física o química. La sorción física depende de las fuerzas de van der Waals, y normalmente se lleva a cabo a bajas temperaturas. La sorción química ocurre generalmente a temperaturas más altas que la física y es más lenta, en comparación con ésta. Además, las sorciones químicas necesitan con frecuencia una fuente de energía, para superar la energía de activación (**Artioli, 2008; Hazen y Sverjensky, 2010**). Como se mencionó en el Capítulo I, los minerales tienen un papel fundamental en experimentos de simulación de la Tierra primitiva, pues se ha visto su participación como agentes concentradores,

de protección, organización o como catalizadores de reacciones entre las moléculas con esqueleto de carbono (**Bernal, 1951**); todos esos procesos fueron viables en las condiciones de la Tierra recién formada (**Hazen, 2001; Marshall-Bowman et al., 2010**).

Entre las superficies minerales más importantes que se han propuesto como claves para la química prebiótica están los silicatos (entre ellos el olivino, uno de los minerales más abundantes en la Tierra), los carbonatos, los sulfatos, los sulfuros (como la piritita), el grupo de las zeolitas y las arcillas del grupo de la esmectita (por ejemplo, montmorillonita) y algunos fosfatos como la apatita (**Cleaves et al., 2012; Westall et al., 2018; Rimola et al., 2019**). La naturaleza de la corteza terrestre primitiva era notablemente diferente a la actual y las rocas predominantes entonces eran mucho más ricas en magnesio, representadas por un tipo de roca especialmente rica en olivino, la komatiita (**Hazen, 2001; Colín-García et al., 2011; Cleaves et al., 2012**). En el caso de la corteza oceánica, donde se forman los sistemas hidrotermales alcalinos, los minerales que la componen son, principalmente, plagioclasa (fase más abundante del piso oceánico) olivino, serpentina y carbonatos (**Gómez y Pantoja, 2003; Simoneit, 2004; Russell y Arndt, 2005; Peretó, 2012**).

En este trabajo se muestra el comportamiento de la timina y el ácido fórmico en contacto con tres superficies minerales (olivino, apatita y la piritita) relevantes en el periodo de la evolución de la Tierra en la que se propone que ocurrieron los procesos químicos que precedieron a la vida.

### *El papel de las superficies sólidas en la química prebiótica*

Aunque los primeros cuerpos de agua en el planeta eran poco profundos, la columna de agua pudo haber proporcionado cierta protección a las moléculas orgánicas dentro esos ambientes acuosos (**Westall et al., 2018**). Se sugiere que la presencia de superficies sólidas, como los minerales, fue trascendental para la resistencia, tanto de los primeros compuestos orgánicos de cadenas cortas como los de cadenas largas, dadas las condiciones adversas de la Tierra recién formada (**Bernal, 1951; Theng, 1982; Deamer et al., 2006**).

Las superficies sólidas (*i.e.* minerales y rocas) se han propuesto como uno de los elementos que jugaron un papel decisivo en las reacciones químicas prebióticas. Estas superficies pudieron

cumplir funciones como agentes concentradores, de protección, de organización o como catalizadores de reacciones entre las moléculas con esqueleto de carbono, promoviendo su complejidad y participando en las reacciones químicas que precedieron a la vida (**Bernal, 1951; Hazen, 2001**). El proceso, originalmente propuesto por **Bernal (1951)**, sugiere que las superficies sólidas (como las arcillas) absorben fuertemente los compuestos orgánicos de las soluciones diluidas y, por lo tanto, las concentran. Además, la disposición ordenada de grupos cargados en la estructura cristalina de las arcillas puede imponer orden sobre los solutos adsorbidos y, por lo tanto, promover reacciones de polimerización (**Bernal, 1951; Theng, 1982; Deamer et al., 2006**).

Aunque se ha explicado ya el papel que pudieron haber jugado los sistemas hidrotermales en la química prebiótica, aún queda mucho por hacer para entender la importancia de utilizar minerales en estos experimentos. Los minerales tuvieron un rol importante en el proceso de evolución química pues la adsorción molecular selectiva, el incremento de la estabilidad de especies orgánicas, la promoción de reacciones químicas, la organización molecular (**Fripiat y Cruz-Cumplido, 1974; Colín-García et al., 2011; Hashizume, 2012**), además de la posibilidad de ser catalizadores y agentes concentradores y/o protectores de las moléculas frente a energías externas, debieron ser características fundamentales para promover las reacciones que precedieron al origen de la vida (**Cleaves et al., 2012**). Por lo tanto, el estudio de la interacción entre las superficies minerales y la materia orgánica resulta ser de suma importancia para la química prebiótica y no debe obviarse.

La adsorción de moléculas orgánicas en minerales en condiciones que asemejan las condiciones de la Tierra prebiótica es un tema que ha sido explorado, pero aún quedan muchas incógnitas en el campo. En dichos estudios es muy importante considerar la fuente de síntesis original de cada molécula, así como los minerales formados cuando la Tierra estaba en reciente consolidación (**Hazen et al., 2008**). En este capítulo se muestran resultados de experimentos de sorción de dos moléculas orgánicas (timina y ácido fórmico) en olivino (forsterita), fluorapatita y pirita, minerales presentes en sistemas hidrotermales.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### *Preparación de material y reactivos usados en toda la investigación*

En los experimentos de química prebiótica, la limpieza del material y la pureza de los reactivos utilizados influyen en los resultados; por lo anterior, se requiere evitar cualquier tipo de contaminación, en especial por materia orgánica (**Draganić y Draganić, 1971**). El material de vidrio que se utilizó se lavó con una mezcla sulfonítrica caliente ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ , 1:3 v/v), sumergiéndolo durante cinco horas. Posteriormente, se enjuagó con abundante agua bidestilada. Finalmente, este material se sometió a un proceso de horneado en una mufla a 280 °C por 12 horas.

Para los experimentos de sorción se usaron ácido fórmico (Aldrich® Chemistry; pureza  $\geq 95\%$ ) y timina (Sigma-Aldrich®, EE. UU. Pureza  $\geq 99\%$ ). Todas las disoluciones fueron preparadas con agua desionizada (sistema de agua ultrapura Milli-Q Plus Millipore®).

En cuanto a las concentraciones de los analitos, de acuerdo con autores como **Miller (1993)**, las moléculas primitivas debieron encontrarse como monómeros y en bajas concentraciones, es decir, entre  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{mL}^{-3}$  y  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{mL}^{-5}$ . Sin embargo, en trabajos experimentales, deben considerarse los límites de detección de la técnica analítica usada para cada molécula. Basado en lo anterior, las concentraciones con las que se trabajaron en esta investigación fueron  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , para el ácido fórmico y  $0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para la timina.

### *Minerales*

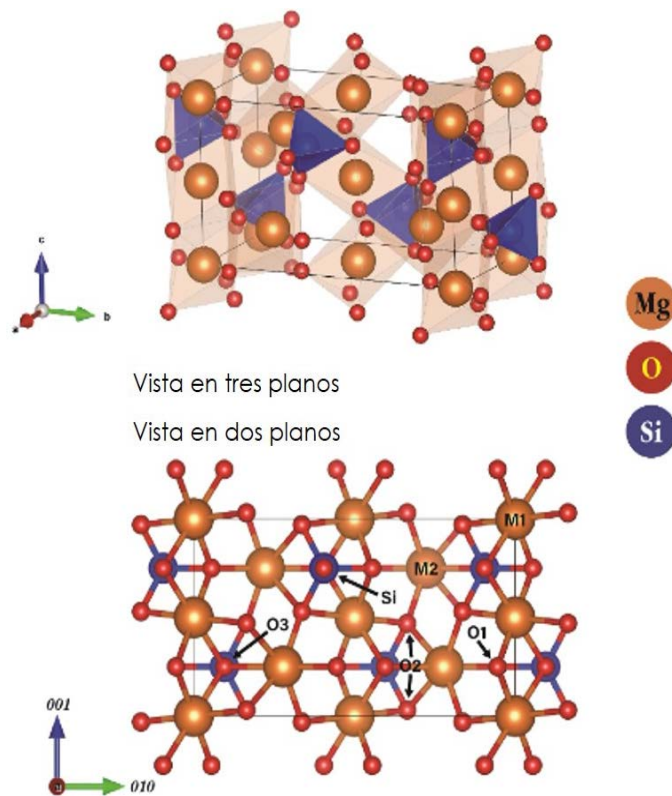
Como ya se ha mencionado, la interacción de las superficies sólidas con las moléculas prebióticas es uno de los ejes centrales de esta investigación. Por lo cual, se eligieron tres minerales importantes que estuvieron presentes en la Tierra primitiva, olivino, apatita y piritita (**Hazen, 2010; Ortega, 2015; Hazen y Ausubel, 2016; Santosh et al., 2017**).

El olivino fue comprado en la tienda Mineralia®, y no se tiene registro de su procedencia. La apatita pertenece a la formación Cerro de Mercado (Durango, México). Y de la pirita se desconoce su procedencia. Tanto la apatita como la pirita fueron obsequios del doctor Antoni Camprubí Cano del Instituto de Geología de la UNAM. A continuación, se hace una descripción de los minerales usados.

Olivino. Silicato rico en magnesio y hierro [(MgFe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>].

- Muy abundante en la superficie de la Tierra y ampliamente utilizada en modelos de escenarios prebióticos (**Gómez y Pantoja, 2003; Martín et al., 2008; Hazen y Sverjensky, 2010; Colín-García et al., 2011; Cleaves et al., 2012; Colín-García et al., 2016; Santosh et al., 2017**).
- El nombre de este mineral se debe a su característico color verde (**Deer et al., 2013**). Sistema cristalino ortorrómbico (Fig. 7) (**Deer et al., 2013; Nesse, 2018**).
- Su formación es principalmente de origen ígneo. El olivino es el componente principal de rocas ígneas básicas y ultrabásicas (**Chatterjee et al., 2009; Geng y Jónsson, 2020**).
- Se le conoce también como “peridoto” (**Dana, 1959; Deer et al., 2013**).
- Varía en composición desde forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) hasta fayalita (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) (**Dana, 1959; Nesse, 2018**).
- La *forsterita* (utilizada en este trabajo), suele contener Ni, Cr, cantidades mínimas de Ca y Fe<sup>3+</sup> que pueden estar relacionadas con gránulos de magnetita (**Birle et al., 1968; Hazen, 1976; Klein y Hurlbut, 1993**).





Modificado de **Geng y Jónsson, 2020**.

*Figura 7.* Estructura cristalina de la forsterita en tres (arriba) y dos (abajo) dimensiones

Apatita. Fosfato  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})]$ .

- Los miembros del grupo de las apatitas son comúnmente accesorios de rocas ígneas, aunque también pueden encontrarse en rocas sedimentarias y metamórficas (**Bengtsson, 2007; Deer et al., 2013**)
- Las apatitas son los minerales ricos en fósforo más abundantes en la Tierra (**Nesse, 2018; Owens et al., 2019**).
- Minerales esenciales para la búsqueda de agua en el sistema solar (**McCubbin y Jones, 2015**).
- Hay tres variedades: cloroapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ), hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) y la variedad más común, la *fluorapatita* ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) (**Owens et al., 2019**), con la que se trabajó en esta investigación (fluorapatita de Cerro de Mercado, Durango, México).

- La apatita de Durango puede contener inclusiones; sin embargo, su composición es suficientemente homogénea, lo que permite que sea un mineral confiable para análisis químicos (Abdullin *et al.*, 2014).
- Tiene un sistema cristalino hexagonal (Fig. 8). (Deer *et al.*, 2013; Nesse, 2018).

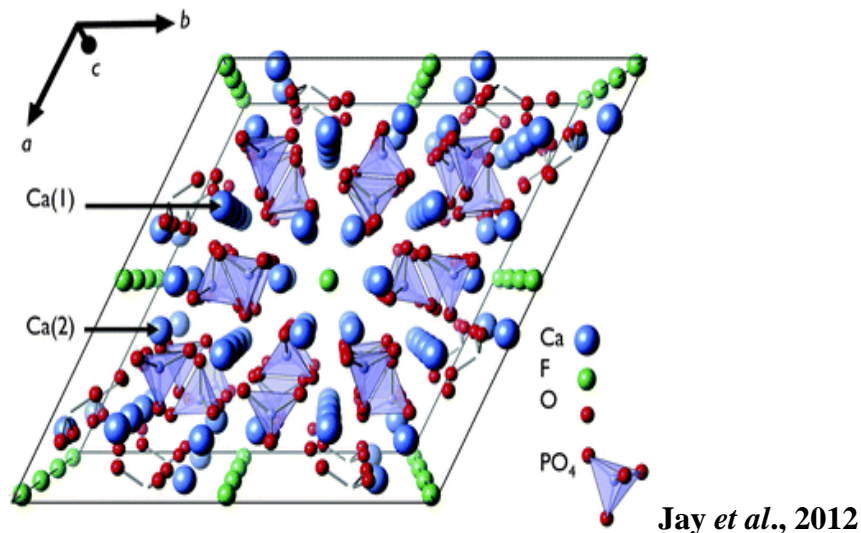


Figura 8. Estructura cristalina en tres dimensiones de la apatita

Pirita. Sulfuro de hierro ( $\text{FeS}_2$ ).

- La pirita es el más abundante de los minerales sulfurados.
- Ampliamente distribuido en la Tierra, se encuentra principalmente en depósitos hidrotermales, en rocas sedimentarias metamórficas y en el magma.
- Puede contener Ni, Co, Au y raramente Cu que reemplaza al Fe.
- Relevante en la hipótesis del origen metabólico del “Mundo del azufre”, propuesta por G. Wächtershäuser.
- Su sistema cristalino es cúbico (Fig. 9).

(Gaines *et al.*, 1997; Deer *et al.*, 2013; Nesse, 2018)

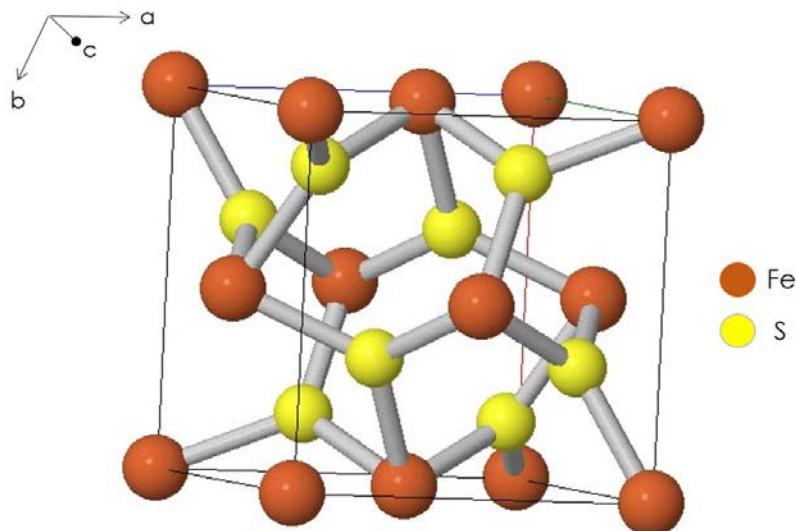


Figura 9. Estructura cristalina en tres dimensiones de la pirita<sup>10</sup>.

- Uno de los principales componentes de los depósitos minerales en los manantiales hidrotermales actuales (principalmente black smokers) y antiguos es la **pirita**, por ello el estudio de este sulfuro de hierro es de interés para reforzar las hipótesis de la química prebiótica en sistemas hidrotermales (Zhao *et al.*, 2006; Agangi *et al.*, 2013).

Los minerales utilizados fueron sometidos a un proceso de limpieza especial para eliminar los residuos orgánicos; primero se sumergieron en una solución que contenía un ácido (HNO<sub>3</sub>, 3% v/v), y luego en una disolución básica (KOH, 3% m/v). Por último, se enjuagaron con agua bidestilada y se secaron a temperatura ambiente. Posterior a la limpieza, cada mineral se molturo y se tamizó. Para todos los experimentos se utilizaron granos de tamaños mixtos < 125 μ.

<sup>10</sup> <https://www.mindat.org/show.php?id=3314&ld=&clearcache=1> (15-junio-2022)

## *Experimentos de sorción*

### *Determinación del punto de carga cero*

El punto de carga cero (PZC) se define como el valor de pH donde la carga superficial neta promedio en todos los sitios de un mineral es cero (**Sposito, 1981; Cleaves et al., 2012**). En otras palabras, el punto de carga cero es el valor de pH en el cual la densidad superficial de las cargas positivas (contribución de cationes) es igual a la de las cargas negativas (aniones). De este modo, el punto de carga cero (PZC) define las condiciones de las cargas en una sorción (**Rey et al., 2017; Bakatula et al., 2018**). Entonces, a  $\text{pH} < \text{PZC}$ , la superficie del sorbente está cargada positivamente y atrae aniones, mientras que a  $\text{pH} > \text{PZC}$ , la superficie está cargada negativamente, por lo que atrae cationes (**Chopard et al., 2017**).

Para llevar a cabo los experimentos de sorción (con ácido fórmico y timina), primeramente se determinaron los puntos de carga cero (PZC *point zero charge*, por sus siglas en inglés) de los minerales utilizados (olivino, apatita y pirita) (Fig. 7), de acuerdo con el procedimiento experimental de **Villafañe-Barajas (2017)**. Para cada mineral se prepararon dos series en tubos cilíndricos de centrífuga. A los tubos se agregaron 100 mg de mineral. Posteriormente, a un tubo se agregaron 250  $\mu\text{L}$  de agua desionizada, al otro 250  $\mu\text{L}$  de  $\text{KCl}$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ). A continuación, se tomó la lectura del pH inicial de cada mezcla y se agitaron durante 24 horas; una vez cumplido ese tiempo, se midió el pH final. Para calcular el PZC de los minerales, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{pH}_{\text{pzc}} = 2(\text{pH}_{\text{KCl}}) - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$$

Donde:

$\text{pH}_{\text{pzc}}$  = PZC del mineral (pH en el cual la carga es cero).

$\text{pH}_{\text{KCl}}$  = pH de la mezcla mineral con  $\text{KCl}$ , al finalizar las 24 h de agitación.

$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  = pH de la mezcla mineral con agua desionizada, al finalizar las 24 h de agitación.

La determinación del punto de carga cero de los tres minerales utilizados en esta investigación se obtuvo realizando la técnica por triplicado, el valor que se reporta es el promedio.

### *Disoluciones con agua desionizada*

Se prepararon tres disoluciones de cada analito (ácido fórmico y timina), cada una con un pH distinto, por arriba y por debajo de los valores de pH de los puntos de carga cero determinados para cada mineral (Tabla 1). Para acidificar el medio se agregó, por goteo, ácido clorhídrico (HCl)  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; y para basificarlo se utilizó una disolución de hidróxido de sodio (NaOH)  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , hasta obtener el pH deseado. Las muestras se colocaron en un agitador orbital con velocidad constante por 24 h.

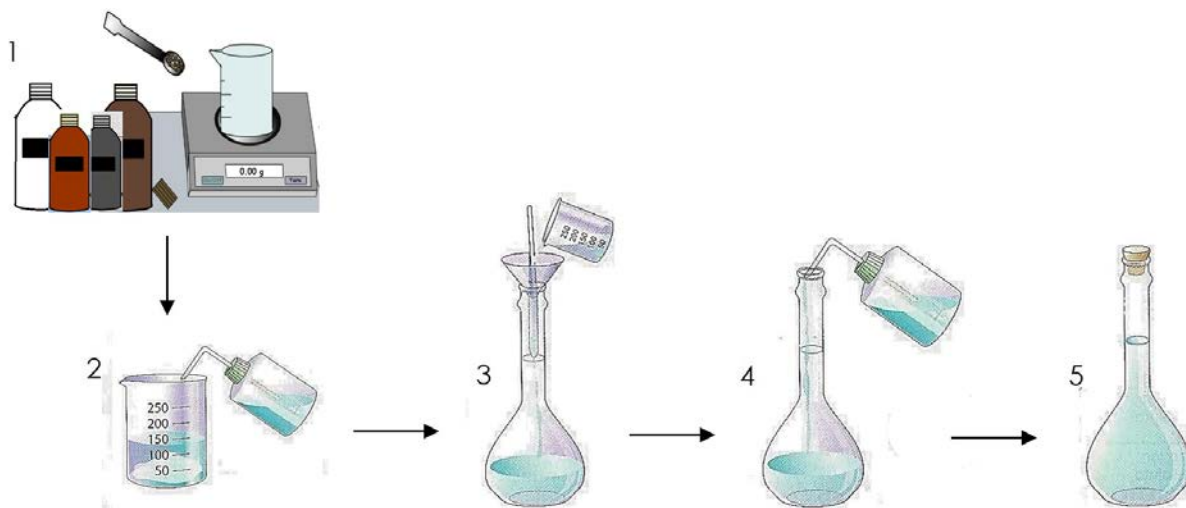
Tabla 1. pHs utilizados por analito para cada mineral.

<b>Mineral</b>	<b>pH usado para cada analito</b>	
	Ácido fórmico	Timina
<b>Olivino</b>	2, 7, 12	6, 7, 10
<b>Apatita</b>	2, 7, 12	6, 7, 9
<b>Pirita</b>	2, 7, 12	2, 6, 7

### *Preparación del agua de mar (simulación 4 Ga)*

Para la preparación de agua de mar 4 Ga (Zaia, 2012; Villafañe-Barajas *et al.*, 2018), se añadieron los siguientes reactivos en agua desionizada, siguiendo el orden que se muestra a continuación, para 1 L de disolución (Fig. 10):

- Sulfato de sodio ( $\text{NaSO}_4$ ) 0.271 g
- Cloruro de magnesio hexahidratado ( $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.500 g
- Cloruro de calcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 2.5 g
- Bromuro de potasio (KBr) 0.050 g
- Sulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) 0.400 g
- Sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ) 15 g



*Figura 10. Preparación de agua de mar (simulación 4 Ga). 1. Se pesaron los reactivos necesarios. 2. Se comenzaron a solvatar las sales con agua desionizada en un vaso de precipitados. 3. En un matraz aforado de 1 L se agregó la mezcla de sales semisolvatadas. 4. Se vertió más agua desionizada al matraz al mismo tiempo que se agitaba para terminar de solvatar las sales. 5. Una vez solvatados los reactivos y aforado el matraz con agua desionizada, obtuvimos la disolución madre de agua de mar de 4 Ga.*

### *Experimentos con agua de mar*

Se prepararon suspensiones que contenían en la fase acuosa la disolución del compuesto orgánico usando como solvente al agua de mar en la proporción indicada (100 o 50%) o bien agua desionizada, y en la fase sólida se encontraba el mineral. Estas suspensiones se prepararon en proporción 5:1 (2 mL de disolución por 400 mg de mineral) en tubos de centrifuga de 5 mL. Todas las muestras se colocaron en un agitador orbital con velocidad constante a diferentes tiempos: 3.5, 4, 5, 6, 15, 18, 21 y 24 horas. Posteriormente, todas las muestras con mineral se centrifugaron en una centrífuga Beckman Coulter® Allegra 64R por 15 minutos a 22,000 RPM. Los sobrenadantes se filtraron con acrodiscos (filtros de jeringa Phenex-RC, 4 mm de diámetro, 0.45 P) y finalmente se analizaron.

## Preparación de muestras

Se prepararon tres diferentes tipos de disoluciones para cada molécula (como se muestra en las Figuras 11 y 12). Con agua desionizada, con 50 % de agua desionizada y 50 % de la solución agua de mar 4 Ga y con 100% de la disolución agua de mar de 4 Ga.

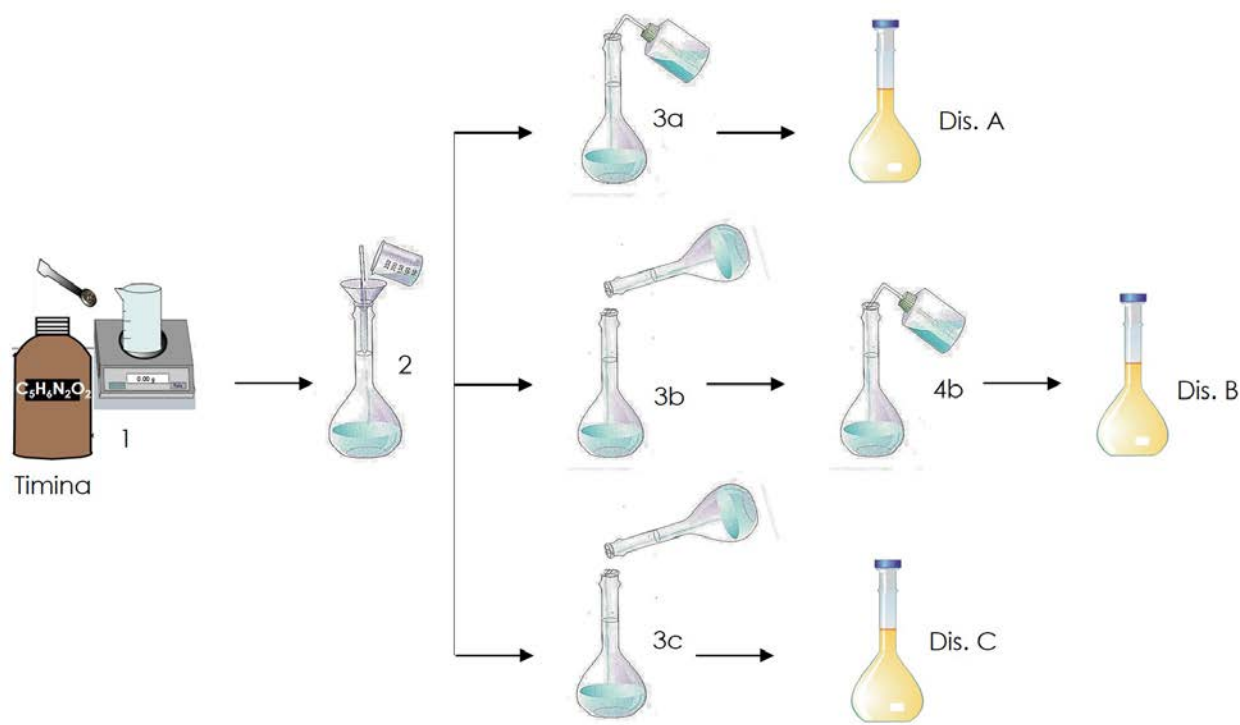


Figura 11. Preparación de muestras de timina para experimentos de sorción con agua de mar (simulación 4 Ga). **1.** Reactivo de timina. En un vaso de precipitados, se pesó la cantidad correspondiente para preparar 1 L de timina [ $0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]. **2.** La timina se vertió en un matraz aforado de 1 L para comenzar la solvatación. **3a.** Se aforó con agua desionizada. **Dis. A.** Disolución de timina [ $0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] con agua desionizada. **3b.** Se agregó 50% de la disolución madre de agua de mar. **4b.** Se agregó 50% de agua desionizada hasta aforar. **Dis. B.** Disolución de timina [ $0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] con 50% agua de mar (4 Ga). **3c.** Se aforó con la disolución madre de agua de mar. **Dis. C.** Disolución de timina [ $0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] con 100% agua de mar (4 Ga).

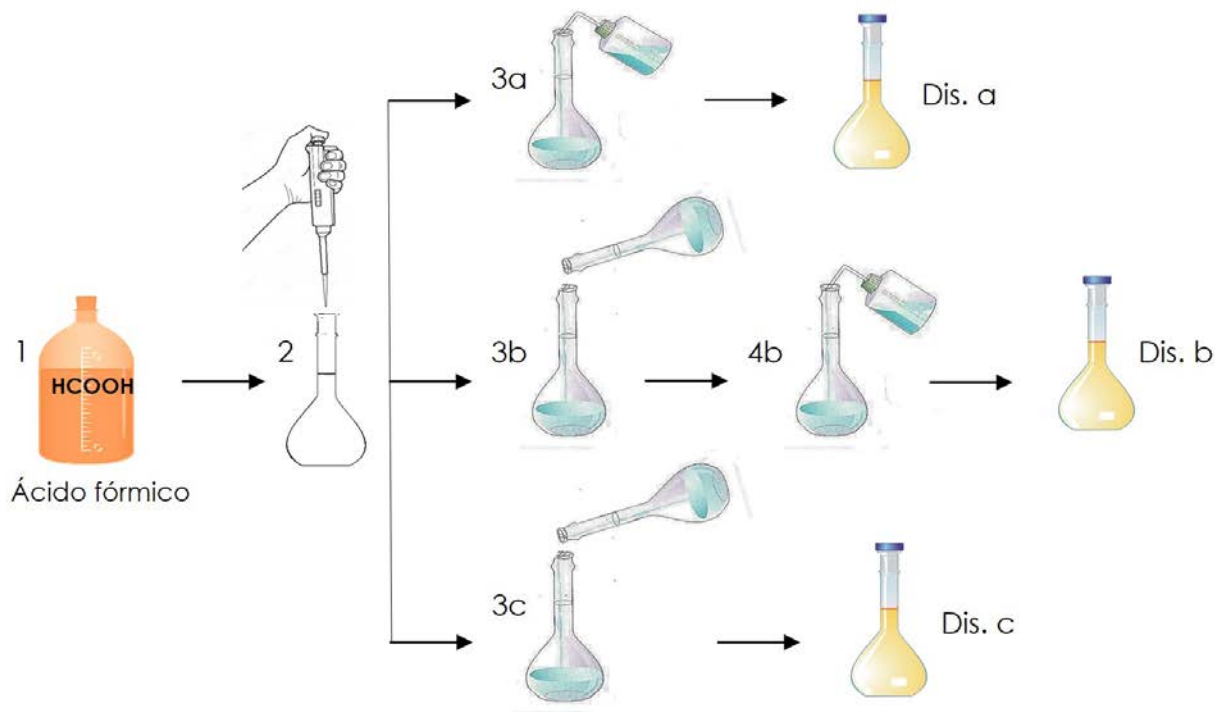


Figura 12. Preparación de muestras de ácido fórmico para experimentos de sorción con agua de mar (simulación 4 Ga). **1.** Reactivo de ácido fórmico. **2.** Se vertió la alícuota correspondiente para preparar 1 L de ácido fórmico [ $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] en un matraz aforado. **3a.** Se aforó con agua desionizada. **Dis. a.** Disolución de Ác. Fórmico [ $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] con agua desionizada. **3b.** Se agregó 50% de la disolución madre de agua de mar. **4b.** Se agregó 50% de agua desionizada hasta aforar. **Dis. b.** Disolución de Ác. Fórmico [ $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] con 50% agua de mar (4 Ga). **3c.** Se aforó con la disolución madre de agua de mar. **Dis. c.** Disolución de Ác. Fórmico [ $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] con 100% agua de mar (4 Ga).

### Análisis de las muestras

El pH de todas las muestras fue monitoreado antes y después de cada experimento con un potenciómetro Orión® Versa Star Pro® de la marca Thermo Fisher Scientific, EE.UU., un Electrodo Orión® 8102BNUWP – Ross Ultra Combination pH, y con papel pH (Whatman, Sigma-Aldrich®, EE.UU.). Para las muestras heterogéneas (disolución orgánica con mineral), se registró el pH antes y después de poner en contacto la disolución acuosa con la fase mineral.



### *Timina*

Se analizó con espectrofotometría ultravioleta en un equipo Varian<sup>TM</sup>, modelo Cary 100 UV-vis. Para conocer el comportamiento de la timina, se realizó un barrido y se encontró un máximo de absorción en 265 nm, reportado ya por **Torigoe y colaboradores (2011)** y corroborado en este trabajo. Se utilizó una celda de cuarzo con 0.5 cm de paso.

### *Ácido fórmico*

Las sorciones con ácido fórmico se analizaron por cromatografía de líquidos (HPLC); con un equipo Perkin Elmer Chromatograph (series 200) biphasic con detector UV/vis, columna cromatográfica Alltech de exclusión aniónica, localizado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. La detección del ácido se realizó a 210 nm. Se usó una fase móvil, consistente en ácido sulfúrico 0.0015 mol·L<sup>-1</sup> y agua, en proporción 90:10, con un flujo de 0.6 mL min<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Puntos de carga cero (PZC)*

Los valores de PZC obtenidos fueron: olivino 10.19, apatita 8.5 y pirita 4.01 (Fig. 13); esto quiere decir que los valores de pH menores a los PZC pueden potencialmente sorber aniones y los pH de valores mayores al PZC pueden potencialmente sorber cationes.

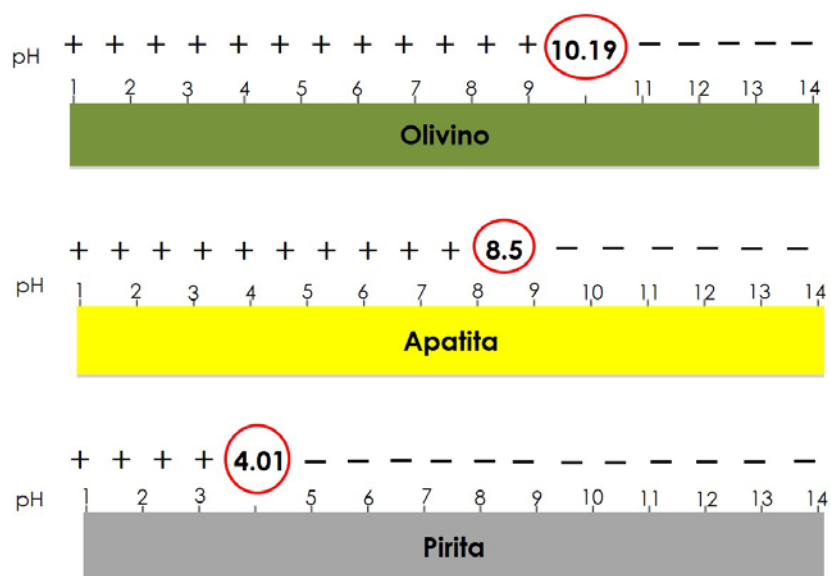


Figura 13. PZC del olivino (verde), apatita (amarillo) y de la pirita (gris).

Los métodos más utilizados para la determinación del PZC de distintos materiales son: i) titulación potenciométrica, ii) electroforesis (Luce y Parks, 1973; Sposito, 1984; Kosmulski, 2020), iii) ángulo de contacto (Raichur *et al.*, 2001), iv) punto isoelectrico (Ney, 1973; Kosmulski, 2002; Álvarez *et al.*, 2010), y v) la movilidad electroacústica, aunque es menos común (Appel *et al.*, 2003). En este trabajo se utilizó la técnica por diferencias de pH tomada de Villafañe-Barajas, (2017).

El valor de PZC obtenido para la forsterita en este trabajo (Fig. 11) es similar a algunos reportados en trabajos previos (**Pokrovsky y Shott, 2000; Souza et al., 2013; Lerin-Morales, 2021**) en los que los valores se encuentran en el intervalo de pH 7 a 10. Sin embargo, algunas investigaciones reportan valores de PZC bajos (~3) para el olivino de Wards y el olivino del suelo de India (**Kosmulski, 2020**). Se ha sugerido que el PZC puede discrepar tan drásticamente en algunos casos por la solubilidad de algunos de los elementos que componen al sólido (**Schwertmann y Fechter, 1982**), tal podría ser el caso de la solubilidad del magnesio en la forsterita que se utilizó en esta investigación.

La fluorapatita es el mineral más común de las especies de apatita, por lo que ha sido ampliamente estudiado (**Borisov, 1954; Somasundaran, 1968; Bell et al., 1972, 1973; Belousova et al., 2002; Owens et al., 2019**). Estudios de PZC de fluorapatita natural reportados por **Borisov** en **1954**, sugieren valores PZC > 12 usando el método de potencial de transmisión. Mientras que **Somasundaran (1968)**, utilizando el mismo método que **Borisov (1954)** con apatita natural, obtuvo un intervalo de pH entre 4 y 6 para el PZC de la fluorapatita, y usando el método de cambio en el equilibrio de una disolución, obtuvo pH 7. En el año 2019 **Owens** y colaboradores realizaron una recopilación de datos sobre las superficies de las apatitas, en dicho trabajo se mencionan los PZC para distintas fluoroapatitas naturales (incluyendo la de Durango) entre 4 y 7, utilizando métodos como, movilidad electroforética, microelectroforesis, electrocinética y titulación. Por otro lado, en el mismo trabajo de **Owens y colaboradores (2019)** reportan PZC de 8.7 para una fluorapatita sintética, utilizando potencial de transmisión; este valor es muy cercano al obtenido en esta investigación (8.5).

Para la pirita natural se ha reportado un PZC de 4.6 (**Termes et al., 1983**) y 7.5, con métodos electroquímicos y de ángulo de contacto (**Wang et al., 1991; Raichur et al., 2001**). Usando métodos potenciométricos se han resultado en valores de entre 1.2 y 7 para el PZC de piritas naturales; en tales casos se ha observado una relación entre el pH y la oxidación de la superficie de la pirita, así, los valores menores de PZC se deben a que la superficie no está oxidada y conforme el PZC aumenta quiere decir que la superficie tiene un proceso de oxidación (**Widler y Seward, 2002**). Lo anterior nos sugiere que la superficie de la pirita que se usó en este trabajo tiene un grado de oxidación, ya que se obtuvo un PZC de 4.01. Sin embargo, hay que recordar que la metodología utilizada es uno de los factores que influye en la determinación de PZC.

Como es el caso de un análisis en el que se utilizó pirita natural con un grano de  $\sim 150 \mu$  (similar a la usada aquí), en el que definió un PZC de 6.4, con la técnica de equilibrio por lotes (**Borah y Senapati, 2006**). En otra determinación potenciométrica realizada por **Weerasooriya y Tobschall (2005)**, el PZC de la pirita se determinó experimentalmente en 1.7, en ese mismo estudio observaron que cuando  $\text{pH} = \text{PZC}$ , el punto ferroeléctrico ( $\text{pFe}_{\text{pzc}}$ ) de la pirita es de 2.97.

Hay tres tipos de cargas que pueden presentar las superficies minerales cuando se encuentran en disoluciones acuosas: i) carga estructural, que no depende del pH; ii) carga dependiente de la cantidad de  $\text{H}^+$  sorbidos o desorbidos y iii) la carga que confieren los iones sorbidos, distintos de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  (**Stumm, 1992**). Los valores de PZC obtenidos en estos experimentos son distintos a los publicados; este valor (PZC) debe ser determinado previamente en los experimentos de sorción, pues depende fuertemente de otras variables. Para determinar el PZC de una superficie mineral (valor de pH al que alguno de los tres tipos de cargas antes mencionadas es cero), deben tomarse en cuenta variables que pueden modificar el valor de PZC en un mineral, lo que nos permite explicar porque podemos obtener diferentes PZC de un mismo mineral (Tabla 2).

Tabla 2. Factores por considerar en la determinación del PZC de las superficies minerales.

<b>Factor</b>	<b>Consideración</b>	<b>Fuente</b>
El origen del mineral.	Puede generar diferencias composicionales, si es sintético o natural y el depósito geológico al que pertenezca	<b>Lerin-Morales, 2021.</b>
Impurezas naturales (como elementos traza).	Se necesita hacer un estudio composicional de los minerales, para poder determinar las concentraciones elementales en las muestras.	<b>Kosmulski, 2020.</b>
La naturaleza y concentración del electrolito utilizado en la metodología.	En ocasiones, concentraciones menores a $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pueden inducir variaciones de PZC	<b>Kosmulski, 2020.</b>
Temperatura y presión en la que se realiza el análisis.	La temperatura es importante para la protonación de la superficie mineral.	<b>Sposito, 1998; Kosmulski, 2002</b>
Metodología usada.	Diferentes métodos evalúan diferentes factores, que repercuten en la carga total del mineral.	<b>Owens <i>et al.</i>, 2019; Kosmulski, 2020.</b>
Preparación del mineral, por ejemplo, el grado de fraccionamiento.	Aunque se trate de un mismo mineral, el PZC puede tener valores distintos, como consecuencia del proceso de limpieza del mineral o del tamaño de partícula.	<b>Belousova <i>et al.</i>, 2002; Turk, 2017</b>
Errores en las mediciones	Se requiere un número importante de medidas con el mismo mineral y hacer comparaciones entre métodos.	

## Experimentos con timina

### Sorciones con agua desionizada modificando el pH

El PCZ es un valor muy importante para el proceso de sorción y caracterización de superficies, pues puede controlar la sorción de protones e hidroxilo, grupos que dependen de las propiedades ácido-base de las superficies sólidas (Pechenyuk 1999; Turk, 2017).

Los experimentos mostraron que hay sorción de timina solo en el olivino, en los tres pH utilizados para ese mineral. Siendo el sistema con pH 10 en el que mostró mayor afinidad (~ 11%), seguido del de pH 7 (6%), y finalmente en pH 6 (~ 5%). En el caso de la apatita y la pirita, no se observó sorción alguna (Fig. 14).

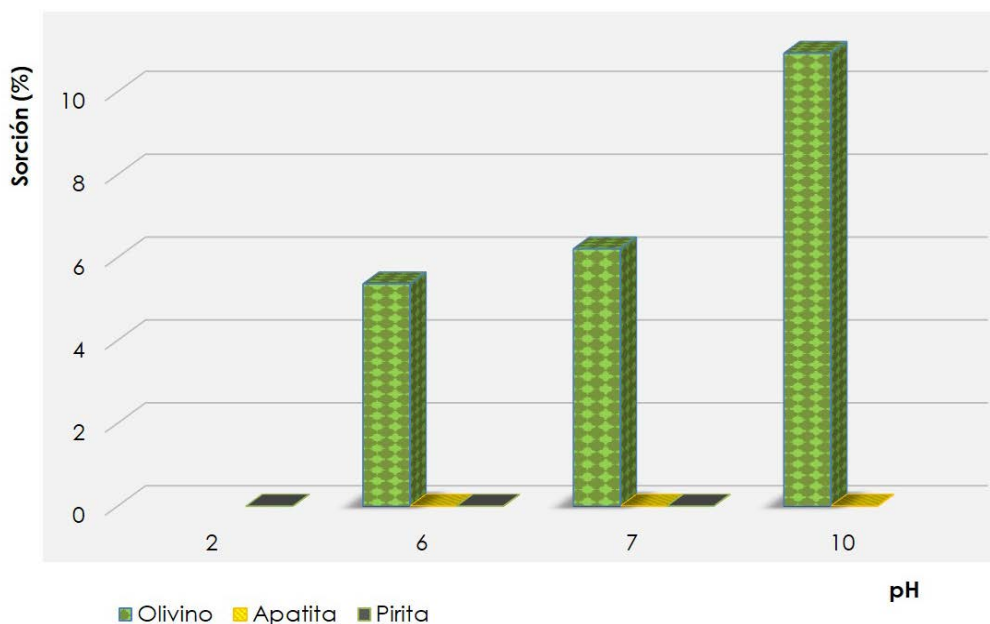


Figura 14. Porcentaje de sorción de timina ( $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) en olivino, apatita y pirita a pH 2, 6, 7, 10.

En cuanto a los cambios de pH durante cada experimento, en las muestras con olivino se observó una tendencia a la basificación del medio una vez que se agregó el mineral, independientemente del pH inicial de la disolución de timina. Al concluir los experimentos se observó un pH ~ 10.5 en los tres casos (Fig. 15).

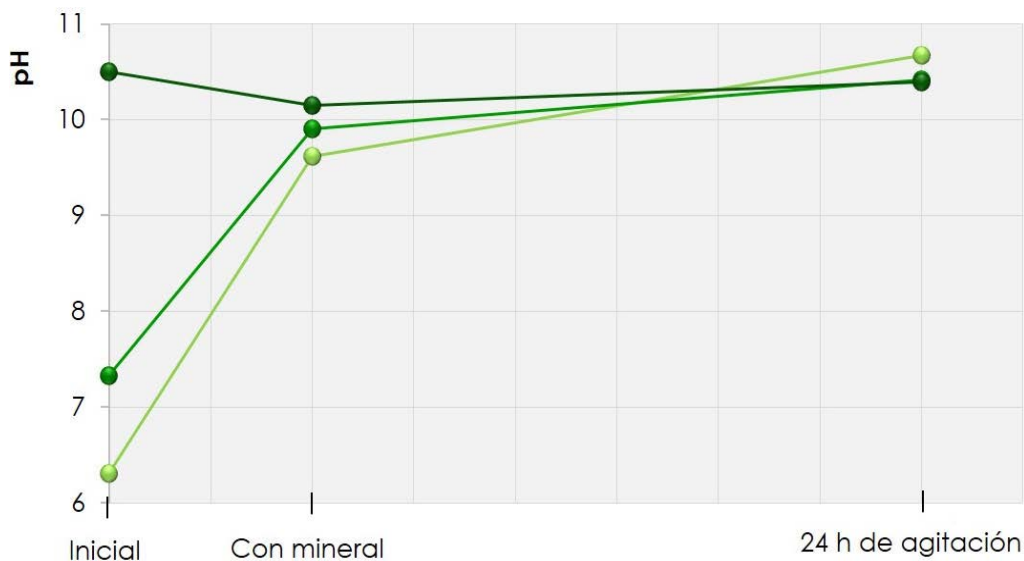


Figura 15. Variaciones de pH en las sorciones de timina ( $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) con olivino, iniciando con tres pH distintos (6, 7 y 10).

En los experimentos con apatita, el pH cambió hacia valores neutros en los tres diferentes pH usados al poner en contacto la timina con el mineral (pH 6  $\rightarrow$  7.7, pH 7  $\rightarrow$  7.4 y pH 10  $\rightarrow$  8). Al finalizar el experimento: pH 6  $\rightarrow$  7.3, pH 7  $\rightarrow$  6.3 y pH 10  $\rightarrow$  6.8 (Fig. 16).

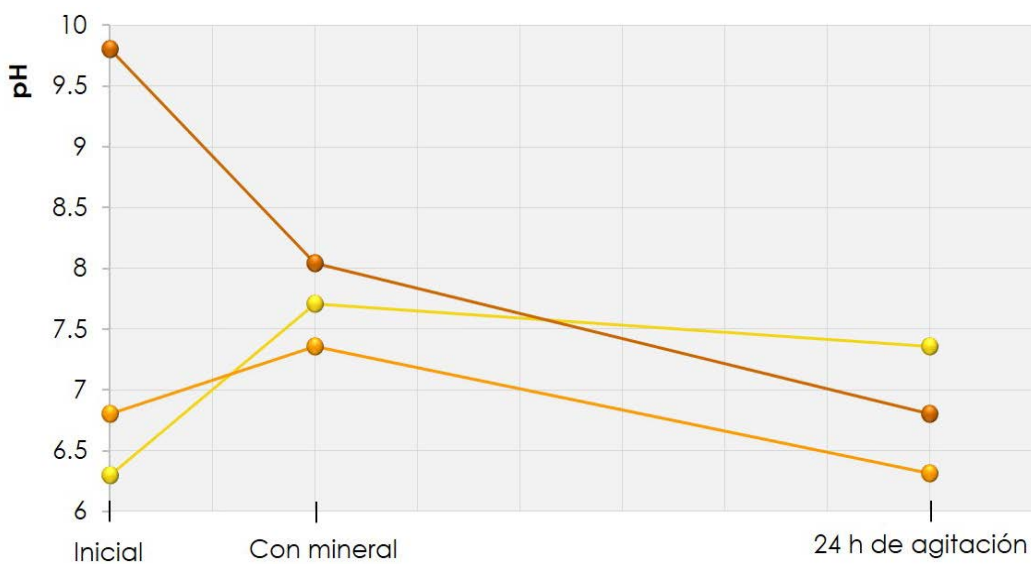


Figura 16. Variaciones de pH en las sorciones de timina ( $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) con apatita, iniciando con tres pH distintos (6, 7 y 10).

En la serie de experimentos con pirita, el pH cambió a ácido, como se puede observar en la Figura 17. Los pH finales se mantuvieron en un intervalo de 2.5 a 3. En este caso se observó que el sistema de timina con pH inicial de 2.5, no presentó modificaciones en presencia de la pirita ni después de 24 horas de agitación.

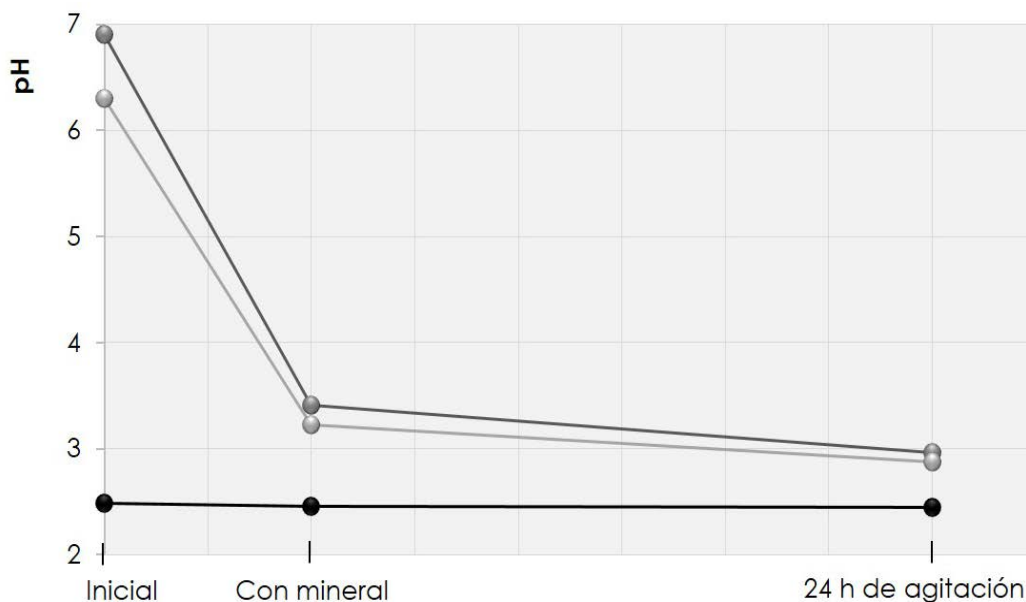


Figura 17. Variaciones de pH en las sorciones de timina ( $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) con pirita, iniciando con tres pH distintos (2, 6 y 7).

Entre los factores esenciales para que ocurra el proceso de sorción entre una molécula en disolución acuosa y un mineral son: el pH del medio y las cargas; así, la interacción de cargas opuestas entre una superficie mineral y una molécula a un pH dado, producirán sorción, de lo contrario no la habrá (Stumm, 1992; Churchill *et al.*, 2004). El mayor porcentaje de sorción (~11%) de timina en olivino fue a pH 10. A este valor de pH podemos encontrar dos especies del orgánico, una parcialmente protonada (esta carga puede considerarse insignificante) (Luque y Herráez, 2001; Battaner, 2012), y otra con carga negativa, ya que está cercana a su  $pK_{a1}$ , como se puede ver en la Figura 18. Lo anterior es congruente con la sorción observada, que se puede estar dando por atracción de cargas opuestas.



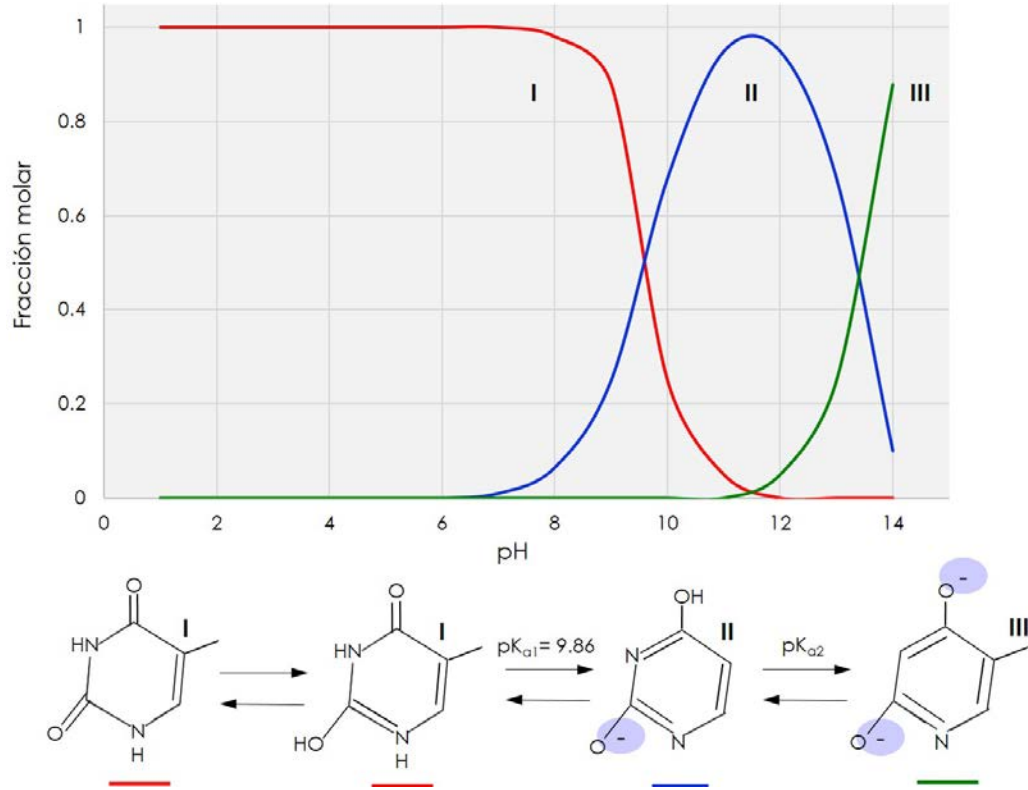


Figura 18. Diagrama de distribución de especies de la timina (Modificado de **Ramírez-Carreón, 2018**)

El pH de la disolución acuosa de los experimentos con timina y fluorapatita se mantuvo entre 6–8; en este intervalo, la timina se encuentra sin carga eléctrica significativa (Fig. 18). Por su parte, la apatita presenta una carga positiva superficial (PZC 8.5) y si la sorción se produce mayoritariamente por cargas opuestas, no es posible que ésta ocurra. El mismo caso se observó con la pirita, en el que el pH durante la experimentación fluctuó en el intervalo de pH de 2.5-3.5, en este pH la timina se encuentra en su totalidad sin carga eléctrica significativa y en contacto con una superficie mineral cargada positivamente, con PZC de 4.01. Por lo tanto, la interacción entre el orgánico y el mineral fue nula y no se presentó la sorción.

Las bases nitrogenadas han sido utilizadas en diversos trabajos de química prebiótica, desde que la adenina fue sintetizada a partir del calentamiento de cianuro de amonio ( $\text{NH}_4\text{CN}$ ) a temperaturas mayores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (**Oró, 1960; Choughuley et al., 1977; Kitaday y Murayama, 2018**). Entre los estudios más destacados está el de **LaRowe y Regnier (2008)**, quienes proponen que la síntesis de la timina en la Tierra prebiótica pudo haber ocurrido en un ambiente hidrotermal en donde las condiciones

termodinámicas de temperatura y presión favorecieron la formación de esta molécula (0-250 °C y presiones ~500 bares).

En las primeras investigaciones en las que utilizó la timina en experimentos de sorción, se utilizaron arcillas, especialmente la montmorillonita, pues es uno de los minerales propuestos por excelencia como superficie sólida con interacciones químicas importantes con las primeras moléculas orgánicas en la Tierra (**Bernal, 1949; Ferris et al., 1989; Hazen et al., 2008; Cleaves II et al., 2011; Carneiro et al., 2011**). Se ha reportado que la interacción de la timina con la montmorillonita es independiente del pH (**Cleaves II, 2010**). No obstante, algunos autores como **Benetoli y colaboradores (2008)**, han observado que la timina tiene cierta preferencia a sorberse a pH cercanos a 2 en contacto con la montmorillonita. La afinidad de las bases nitrogenadas hacia la montmorillonita se presenta incluso cuando se estudian procesos de coadsorción entre las bases (**Camargo et al., 2003; Perezgasga et al., 2005; Meléndez-López et al., 2018; Ramírez-Carreón, 2018**). La timina en Na<sup>+</sup>-montmorillonita llega a sorberse en un ~20%; mientras que, en presencia de adenina, se observa una coadsorción de ~32%. Cuando se cambia el ion del canal, usando Fe (III)-montmorillonita, la sorción de timina es aún mayor, ~25% y con adenina se coadsorbe ~62% (**Ramírez-Carreón, 2018; Baú et al., 2020**). En ambas arcillas la sorción ocurre en el canal interlamilar y el pH afecta enormemente el porcentaje de sorción. Con la Na<sup>+</sup>-montmorillonita la mayor sorción ocurre a pH 2; mientras que en Fe (III)-montmorillonita a pH 9 (**Ramírez-Carreón, 2018**).

El arreglo estructural de los minerales es otro elemento determinante en la interacción que tiene el sólido con el medio circundante. Si bien, tanto las arcillas como el olivino son silicatos, su arreglo molecular es distinto. Mientras que las arcillas están ordenadas en láminas (Fig. 19), los olivinos en redes (Fig. 20) (**Kraus et al., 1951; Van Olphen, 1977; Geng y Jónsson, 2019; Khajeh y Ghaemi, 2019**), lo cual, además de indicar una diferencia física importante, implica que los sólidos pueden establecer distintos tipos de contacto. En el caso de las arcillas, puede ser por intercambio catiónico, en los canales (interlamilar) o formando enlaces, como puentes de H o de van der wals en las orillas (Fig. 19) (**Rao et al., 1980; Mosqueira et al., 1996; Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2004; Benetoli et al., 2008; Hashizume, 2012; Kloprogge y Hartman, 2022**), este último caso también aplica para la sorción con olivino (Fig. 20) (**Hazen, 1976; Wogelius y Walther, 1992; Cleaves II et al., 2012; Hazen, 2006; Prigiobbe et al., 2013; Asaduzzaman et al., 2014; González-López, 2016**).

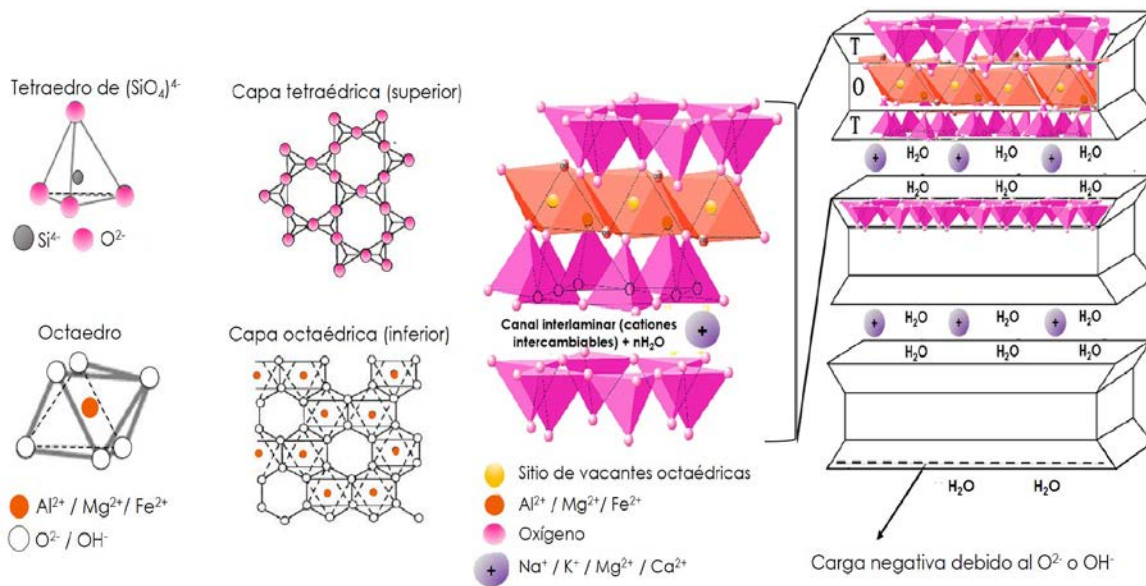


Figura 19. Representación esquemática del arreglo cristalino de las arcillas más usadas. Arcillas 2:1 TOT (Tetraedro-Octaedro-Tetraedro) tipo esmectita<sup>11</sup>. (Modificado de Picasso y Sun Kou, 2008; Gitari y Mudzielwana, 2018)

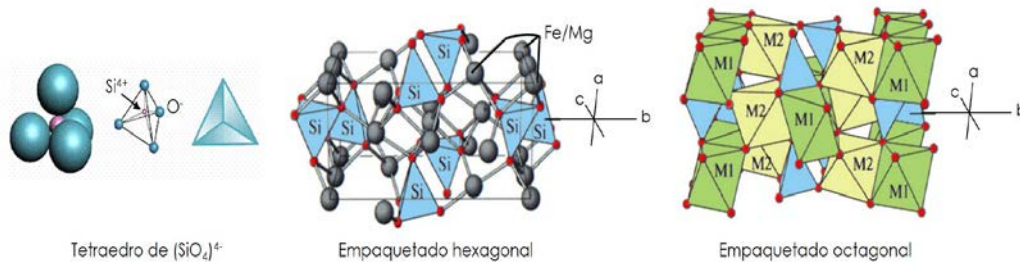


Figura 20. Representación esquemática general del arreglo cristalino en forma de redes que presentan los olivinos. El empaquetado hexagonal está compactado por los oxígenos, en este, los tetraedros contienen silicio. Mientras que el empaquetado octagonal presenta dos tipos de vacantes para cationes divalentes, M1 y M2 (Modificado de Nesse, 2018,<sup>12</sup>)

Contrariamente a lo que ocurre con las arcillas, los minerales que se utilizaron en esta investigación no presentan estructuras similares a los canales de las arcillas, lo que reduce los sitios de sorción. Sin embargo, como se ha comentado, las sorciones no solo dependen

<sup>11</sup> Grupo de arcillas laminares de tres capas, dos octaédricas de  $\text{SiO}_4$  que cubren una capa central octaédrica de  $\text{AlO}_6$ . Estos minerales se caracterizan por expandirse o contraerse manteniendo su forma cristalográfica y por tener la capacidad de intercambiar cationes en su canal interlamilar (Viani *et al.*, 2002; Carriazo *et al.*, 2009; <https://www.mindat.org/min-11119.html> (13-junio-2022)).

<sup>12</sup> W. Griem – [www.geovirtual2.cl](http://www.geovirtual2.cl)

de la estructura de los minerales, también de factores como el pH, cationes o aniones disponibles, cargas superficiales, solubilidad del mineral de acuerdo con las condiciones del medio, por mencionar algunos. En términos generales la adsorción se define principalmente por el tipo de superficie, sus propiedades y la presencia de cationes, que provocan una unión selectiva de las nucleobases (**Michalkova et al., 2011**).

El caso de la pirita es muy relevante, pues este mineral pudo haber tenido un papel esencial la síntesis de moléculas orgánicas de más de tres carbonos en los océanos primitivos (**Wächtershäuser, 1998, 2003; Huber y Wächtershäuser, 1998**). En estudios de simulación de sistemas hidrotermales alcalinos, se observó que es necesaria la presencia de una barrera inorgánica para mantener los gradientes naturales de protones (**Lane y Martin, 2012; Herschy et al., 2014; Lane, 2017**). En los océanos hadeanos, estas barreras inorgánicas podrían haber contenido minerales catalíticos de composición Fe(Ni)S (como la pirita o la bravoita<sup>13</sup> ((Ni,Fe,Co)S<sub>2</sub>) (**Wächtershäuser, 1998; Herschy et al., 2014**). A pesar de que no se observó sorción de la timina en la pirita en este trabajo, se necesitan realizar más esfuerzos para determinar si efectivamente no hay interacción, aumentando el tiempo de contacto o modificando las condiciones de sorción.

De manera general se puede decir que no existen, hasta la fecha, muchos estudios de sorción de timina en distintos tipos de minerales, además de las arcillas. Los resultados obtenidos en esta investigación son importantes y es necesario continuar con su estudio.

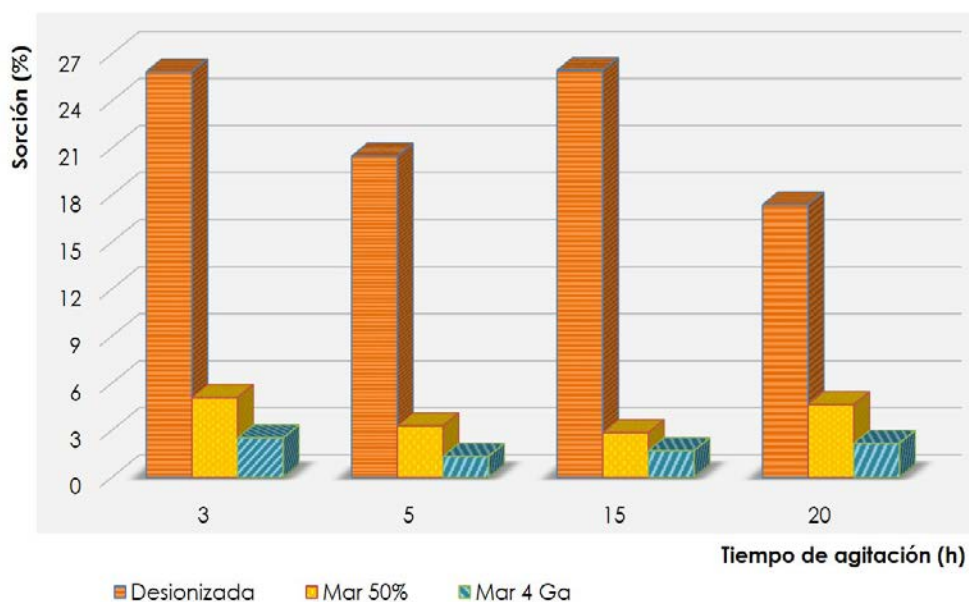
#### *Sorciones con olivino y agua de mar (4 Ga)*

De acuerdo con **Anizelli y colaboradores (2015)**, la sorción de las bases en minerales disminuye en soluciones que contienen agua de mar artificial, debido a la formación de complejos. Esta disminución de sorción coincide con los resultados aquí obtenidos. Se observa que en agua destilada hay una mayor sorción de la molécula orgánica, comparada con la sorción en presencia de sales. En estos experimentos, los mayores porcentajes de sorción se obtuvieron con H<sub>2</sub>O desionizada: ~26% a las tres horas de agitación, 20% a las cinco horas, 26% a las 15 h, y ~17% a

---

<sup>13</sup> <http://webmineral.com/data/Bravoite.shtml#.Ype8ZqjMK3A> (13-junio-2022)

las 20h de agitación. Para las muestras con 50% H<sub>2</sub>O de mar, los porcentajes de sorción variaron entre 3% y 4.5% a las 20h de agitación (Fig. 21). Por último, los experimentos con 100% H<sub>2</sub>O de mar, mostraron los valores más bajos de sorción de timina, por ejemplo, a las 20h de agitación sólo hay un 2.5% de sorción, como se observa en la Figura 21. En estos experimentos no se pudo confirmar la formación de complejos, pero es muy probable que se estén formando.



*Figura 21.* Sorciones de timina ( $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) en olivino, utilizando H<sub>2</sub>O desionizada y H<sub>2</sub>O de mar (simil 4 Ga).

En cuanto a los cambios de pH durante la experimentación, se observó que las dos series de muestras con H<sub>2</sub>O de mar tuvieron un pH inicial de  $\sim 8.5$  y desde las tres primeras horas de agitación su pH disminuyó a 6 y fue constante hasta concluir el experimento (Fig. 22). En el caso de los experimentos con H<sub>2</sub>O desionizada, el pH inicial fue de  $\sim 10$ , después disminuyó a pH 6 en las primeras horas de agitación y, al finalizar el tiempo máximo de agitación se elevó a pH  $\sim 7$  (Fig. 22).



Figura 22. Variaciones de pH en las sorciones de timina ( $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) en olivino, con simulación de  $\text{H}_2\text{O}$  de mar 4 Ga.

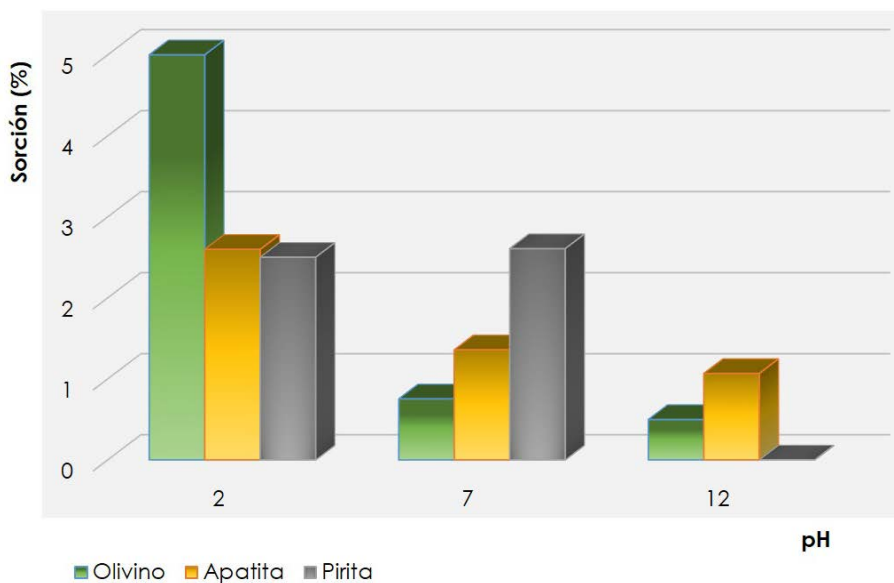
Como se mencionó en el apartado de sorciones con diferentes pH, la solubilidad del mineral es una propiedad adicional que juega un papel relevante en las interacciones mineral-orgánico. Las sorciones con  $\text{H}_2\text{O}$  de mar simulada (modelo basado en **Zaia, 2012; Villafañe-Barajas et al., 2018**) no son la excepción, pues la presencia de sales también puede modificar la solubilidad de cada mineral. Por ejemplo, **Zaia y colaboradores (2018)** estudiaron la solubilidad del cuarzo en condiciones prebióticas. Probaron con disoluciones heterogéneas de timina y adenina solubilizada en  $\text{H}_2\text{O}$  de mar (simulación de 4.0 Ga, como la que se preparó en esta investigación) y  $\text{H}_2\text{O}$  destilada a una temperatura constante de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados mostraron que el  $\text{H}_2\text{O}$  de mar-4.0 Ga no tuvo efecto sobre la solubilidad del cuarzo en comparación con el  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, tampoco la timina mostró consecuencias en la solubilidad del mineral. Sin embargo, las soluciones de  $\text{H}_2\text{O}$  de mar -4.0 Ga más adenina aumentaron la disolución del cuarzo, en 6.7 veces, comparadas con las muestras sin adenina. La solubilización del mineral en presencia de iones (simulación de agua de mar) y con nucleobases no se estudiaron en este trabajo, sin embargo, dados los resultados obtenidos por el grupo del Dr. Zaia es recomendable que se realice para poder entender a completitud los experimentos y las

interacciones entre la timina-mineral. Adicionalmente, los cambios de pH observados podrían estar asociados con la liberación de iones al medio.

### *Experimentos con ácido fórmico*

#### *Sorciones con agua desionizada modificando el pH*

En términos generales, la sorción del ácido fórmico en los minerales es menor que la sorción de la timina. La máxima sorción del ácido se observó en pH 2 con olivino (5%), seguido de la apatita (2.5%) y el menor porcentaje con la pirita en el mismo pH (2.2%) (Fig. 23). Para los experimentos a pH 7, el mayor porcentaje de sorción se presentó en las muestras con pirita (2.5%), en orden descendente, la apatita (1.2%) y por último con olivino (0.5%). En pH 12 se identificó menos del 1% de sorción con apatita, con olivino 0.2% y con pirita el porcentaje de recuperación del ácido excedió el 100%, lo indica una probable formación de especies que no pudieron ser identificadas por las técnicas analíticas utilizadas (Fig. 23).



*Figura 23.* Sorciones de ácido fórmico ( $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) en olivino, apatita (fluorapatita) y pirita, a diferentes valores de pH (2, 7 y 12).

Las muestras con olivino a pH inicial 2 y 7 mostraron aumento de pH a lo largo del tiempo de experimentación, la serie con pH inicial 12 se mantuvo constante, como se muestra en la Figura 24.

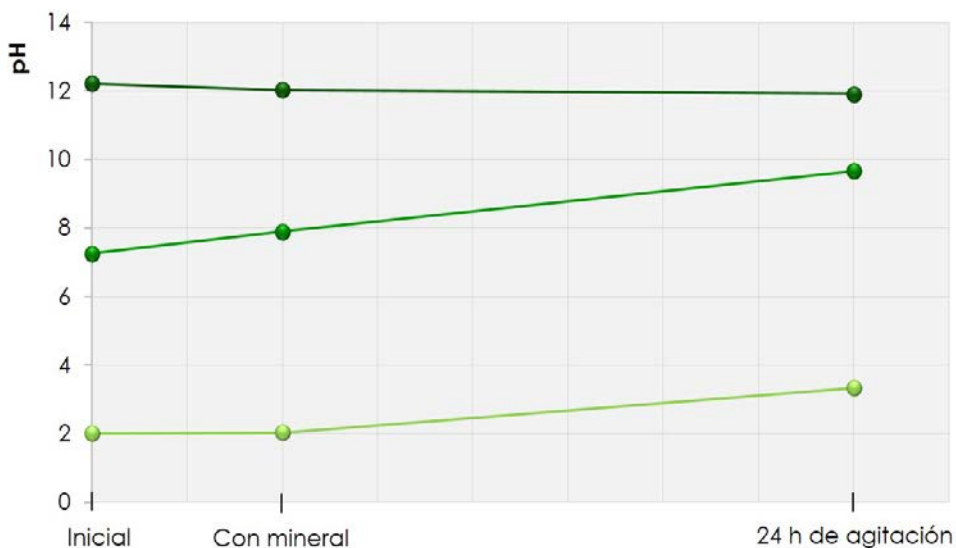


Figura 24. Variaciones de pH en las sorciones de ácido fórmico ( $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) con olivino iniciando con tres pH distintos (2, 7 y 12).

Para los experimentos con apatita, los tres pH utilizados se mantuvieron constantes hasta el final del tiempo de agitación (Fig. 25).

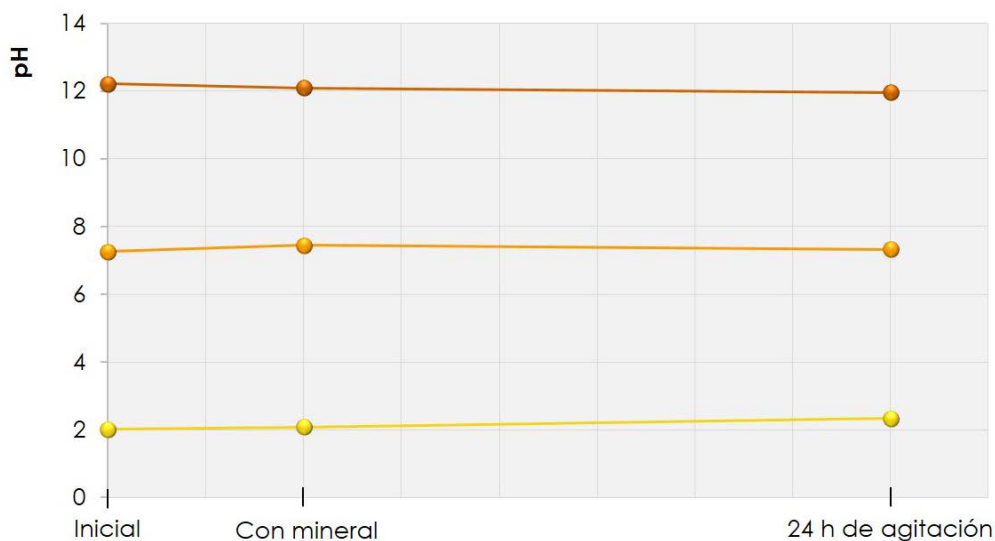
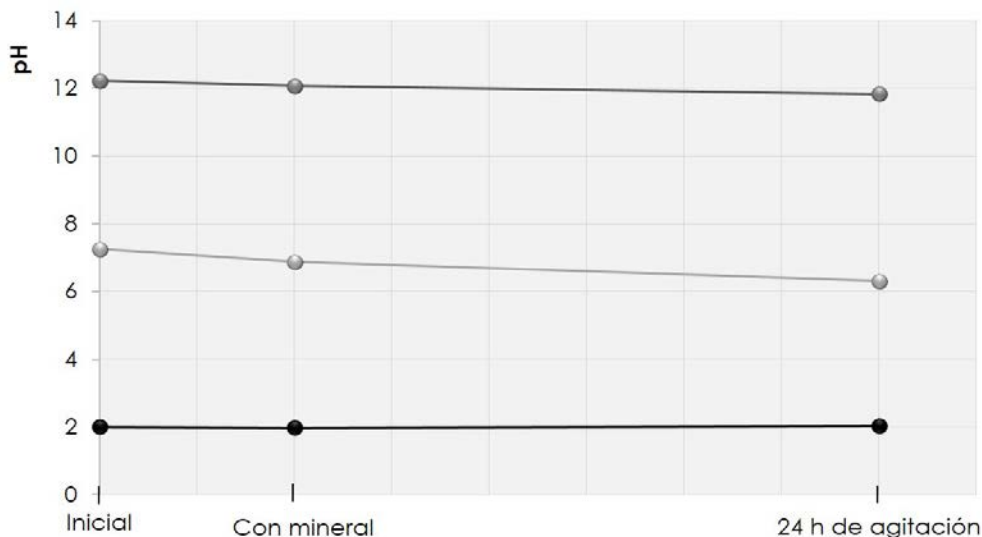


Figura 25. Variaciones de pH en las sorciones de ácido fórmico ( $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) con apatita iniciando con tres pH distintos (2, 7 y 12).



Las disoluciones de ácido fórmico con pirita fueron constantes en pH 2 y 12, mientras que para pH 7 inicial, disminuyó casi a pH 6 al finalizar el tiempo de agitación (Fig. 26).



*Figura 26.* Variaciones de pH en las sorciones de ácido fórmico ( $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) con pirita iniciando con tres pH distintos (2, 7 y 12).

Para explicar el comportamiento del ácido fórmico en respuesta a las modificaciones de pH que se realizaron en este trabajo, hay que considerar la distribución de especies del ácido orgánico (Fig. 27) y las cargas superficiales de los minerales (PZC) (Fig. 13).

De acuerdo con el PZC que se determinó para el olivino (pH 10.19), se esperaba que la mayor sorción ocurriera a pH 7, si ésta se daba por atracción de cargas opuestas, ya que en esas condiciones el orgánico se encuentra en mayor proporción como formiato (con carga parcial negativa, Fig. 27) y la superficie mineral se encuentra cargada positivamente (Fig. 13). En este pH sólo ocurrió la sorción de un 0.5 %. No obstante, el porcentaje de mayor sorción se observó en pH 2, a pesar de que el ácido fórmico se encontraba ligeramente dissociado y la superficie sólida positiva. Lo que se puede concluir es que un porcentaje menor de la sorción de ácido fórmico en olivino se da por atracción de cargas opuestas, el resto debe ocurrir por otro tipo de interacciones, entre ellas la quimisorción.

**Asaduzzaman et al., 2014** estudiaron, mediante DFT (density functional theory, teoría del funcional de densidad) la capacidad de sorción de algunos minerales, entre ellos la forsterita. Estos autores encontraron que los compuestos orgánicos ricos en electrones, como los que contienen grupos ciano, amina y carboxilos, pueden unirse fuertemente al olivino, mediante un proceso de quimisorción. Ellos proponen que esta es una vía catalítica para la formación de compuestos orgánicos y macromoléculas más complejos, lo que podría tener implicaciones astrobiológicas para la Tierra primitiva y posiblemente para los planetas extrasolares. Estos análisis nos dan una explicación del porque se encontraron los porcentajes más altos de sorción con ese silicato a diferencia de las superficies de apatita y pirita, en los experimentos que se realizaron en este trabajo.

En el caso del sistema con fluorapatita se observó una disminución de los porcentajes sorción al ir aumentando el pH (Fig. 23). Una vez más, la sorción por atracción de cargas opuestas es pequeña, pues ésta ocurriría al tener el ácido disociado (como formiato) y el mineral con carga positiva, es decir, a un pH alrededor de 7; justamente en este valor de pH la sorción debida a este tipo de interacciones es pequeña (un poco mayor al 1%). Al igual que en el caso del olivino, a pH básico la sorción del ácido fórmico en fluorapatita es muy pequeña (< 1%). Hay que mencionar que  $H^+$  y  $OH^-$  son iones potenciales determinantes de la carga superficial de la fluorapatita. Sin embargo, las estimaciones del PZC varían ampliamente (de 4 a >12) debido a la formación de una capa alterada, empobrecida en calcio/flúor y enriquecida con fósforo, a través de reacciones de intercambio entre  $H^+$  y  $Ca^{2+}$ , y  $OH^-$  y  $F^-$  en la superficie de la fluorapatita. Se ha sugerido que esta capa lixiviada tiene una composición de fosfato dicálcico ( $CaHPO_4$ ) y que controla la solubilidad aparente de la superficie más externa de las fluorapatitas (**Bell et al., 1972; Chairat et al., 2007**).

En lo que respecta a la sorción en pirita, la sorción sólo se da a pH ácido y neutro, si bien siempre es pequeña (<3%). A pH 2 el ácido se encuentra mayoritariamente sin disociar, pero una pequeña fracción está cargada negativamente; es justamente esa fracción la que puede unirse a la superficie de la pirita, positivamente cargada. Por otro lado, la sorción debía ser menor a un pH neutro, si ésta ocurriese por atracción de cargas, pero de acuerdo con el trabajo de **Bebí y Schoonen (2000)** la sorción de moléculas orgánicas con la superficie de la

pirita se puede dar mayoritariamente por interacción en sitios específicos (grupos tiol o hierro superficiales), y no por fuerzas electrostáticas.

Como en el caso de las sorciones de bases nitrogenadas, las arcillas han sido ampliamente utilizadas en experimentos de sorción con ácidos carboxílicos, ya que en diversos trabajos se ha demostrado que estos minerales tienen características que promueven el incremento de la complejidad de las moléculas orgánicas, tanto en ambientes terrestres como extraterrestres, lo cual tiene implicaciones importantes en la evolución química. Una de las características fundamentales en el proceso de sorción con arcillas es el rol de los iones intercambiables (Na, Fe, Mg), ya que esto define el tipo de interacción con los ácidos carboxílicos (**Rao *et al.*, 1980; Ponnampereuma *et al.*, 1982 Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 1998; Kraepiel *et al.*, 1999; Kubicki *et al.*, 1999; Kang y Xing, 2007; Meléndez-López *et al.*, 2021**).

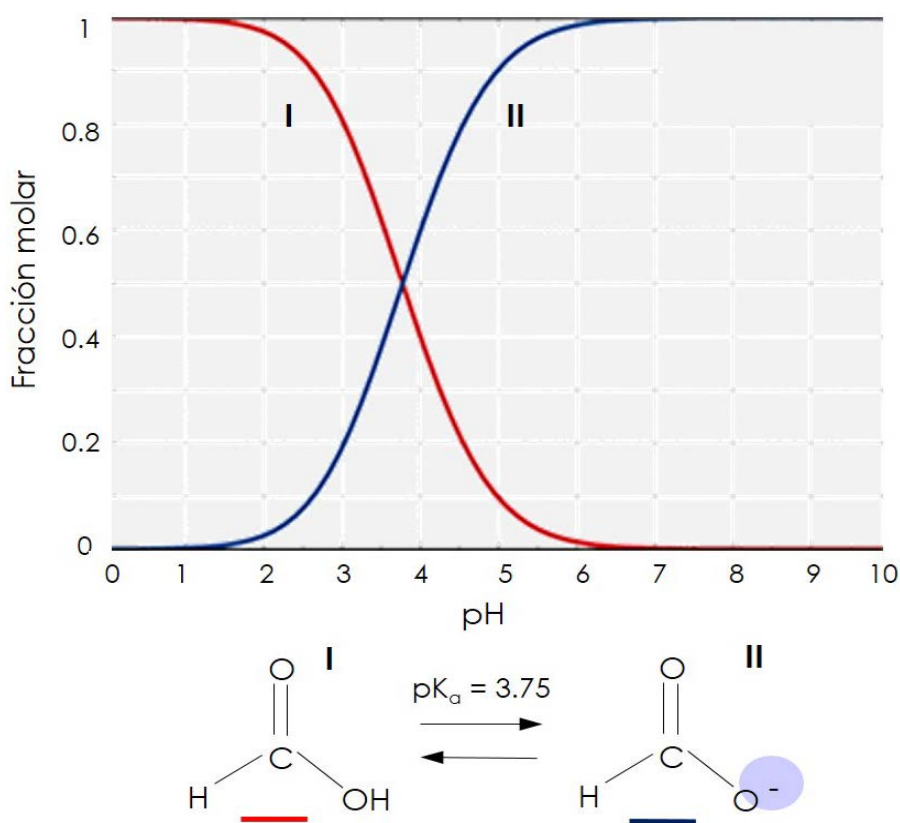
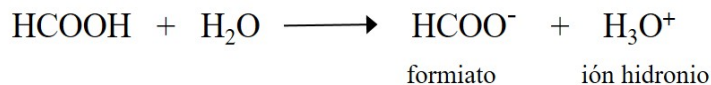


Figura 27. Diagrama de distribución de especies del ácido fórmico (Modificado de **Tilgner *et al.*, 2021**)

La interacción del ácido fórmico con otras superficies también ha sido estudiada. **Li y colaboradores (1990)**, estudiaron la sorción del ácido en una superficie de óxido de cerio deshidroxilado para estudiar la sorción del ácido fórmico. Los autores observaron la formación de dos especies de formiato como consecuencia de la deshidroxilación y desprotonación del ácido. Cabe señalar que las dos especies de formiato se descomponen a 199 °C. En este caso, como en muchos de los procesos de sorción, la temperatura jugó un papel determinante junto con la deshidroxilación del cesio. Como en el trabajo de **Li y colaboradores (1990)**, es posible conocer la geometría de las estructuras que se forman con la interacción de una molécula con un sólido conociendo la configuración física de la superficie. **Vittadini y colaboradores (2000)**, trabajaron con ácido fórmico y anatasa (TiO<sub>2</sub>) para conocer el tipo de interacción entre ellos, en ciclos de secado e hidratación, encontrando que el tipo de estructura que se prefiere en la interacción entre la superficie y el ácido es monodentada.

No debemos perder de vista que el ácido fórmico se disocia (formando formiato más iones hidronio) en disolución acuosa, y que las especies que se forman pueden ser sorbidas en la superficie.



*Reacción 4. Disociación del ácido fórmico (McMurry, 2012).*

Algunas investigaciones han estudiado la sorción del formiato en diferentes superficies. **Käckell y Terakura (2000)** simularon computacionalmente la sorción de las especies HCOO<sup>-</sup> e H<sup>+</sup> en la superficie del rutilo (TiO<sub>2</sub>). Sus resultados demostraron que la coadsorción de H<sup>+</sup> y HCOO<sup>-</sup> es necesaria para estabilizar la estructura del rutilo. Por otro lado, encontraron que hay un proceso de difusión superficial del formiato, el cual es complejo y parece estar relacionado con la deshidrogenación en la superficie del mineral. Para conocer el tipo de interacción de las especies en el rutilo los autores utilizaron diferentes técnicas analíticas, como espectroscopias infrarroja, ultravioleta, XPS, o microscopía de fuerza atómica.

De acuerdo con la investigación de **Bengtsson (2007)**, las interacciones entre apatita y ácidos carboxílicos muestran que los ligandos orgánicos forman complejos de esfera externa o interna

en la superficie del mineral en un intervalo amplio de pH. En los experimentos realizados en este trabajo, se observó sorción del ácido fórmico en la apatita en bajas cantidades.

La sorción de los ácidos malónico, cítrico y mellítico en apatita ocurren por la formación de complejos de coordinación de esfera interna, específicamente por un enlace directo entre el ligando y los iones metálicos. Para conocer el tipo de interacción se utilizó espectroscopía infrarroja (IR). La sorción de los ácidos carboxílicos en las apatitas facilita la solubilidad de estos minerales. Sin embargo, los mecanismos responsables de la liberación de fosfato son poco conocidos (**Bengtsson, 2007**).

La pirita es uno de los minerales más importantes para la hipótesis del “mundo del hierro-azufre”, que plantea que la evolución molecular tuvo lugar cerca de respiraderos hidrotermales, en la interfaz entre el agua caliente a presiones altas y con minerales como la pirita (**Wächtershäuser, 1998; Bebié y Schoonen, 2000; Herschy et al., 2014**). Entre los trabajos de sorción que se han realizado con pirita, está la investigación de **Boehme y Marx (2003)**, quienes estudiaron la formación de enlaces peptídicos a través de la sorción de glicina en una superficie de pirita. En su experimento no utilizaron presiones ni temperaturas altas, a diferencia de lo que suele usarse en este tipo de experimentos. Por lo que 2 bares de presión a 100 °C fueron suficientes para encontrar que la interacción primaria entre el hierro superficial de la pirita y el oxígeno carboxilado de la glicina, se debe a un enlace hidrogeno débil, adicional a un enlace del grupo amino protonado a un oxígeno superficial.

#### *Sorciones con olivino y agua de mar (4 Ga)*

A diferencia de la timina, el ácido fórmico presentó mayor sorción en olivino en los experimentos que contenían H<sub>2</sub>O de mar 100%. En la Figura 28, se observa que luego de tres horas de agitación, sólo hubo una sorción mínima en las muestras con H<sub>2</sub>O desionizada (<1%). Al aumentar el tiempo de contacto, a las cinco horas, la sorción se incrementa y el máximo de sorción (~5%) ocurre en las muestras disueltas en agua de mar 100%, aunque también hay sorción en las muestras preparadas con agua desionizada. Con 15 horas de agitación sólo hubo sorción (~5%) en las muestras H<sub>2</sub>O de mar al 100%. Finalmente, con 20 horas de agitación,

~6% de sorción todas las muestras presentaron sorción del ácido fórmico, el porcentaje mayor (9%) se obtuvo en las muestras con H<sub>2</sub>O de mar al 100%.

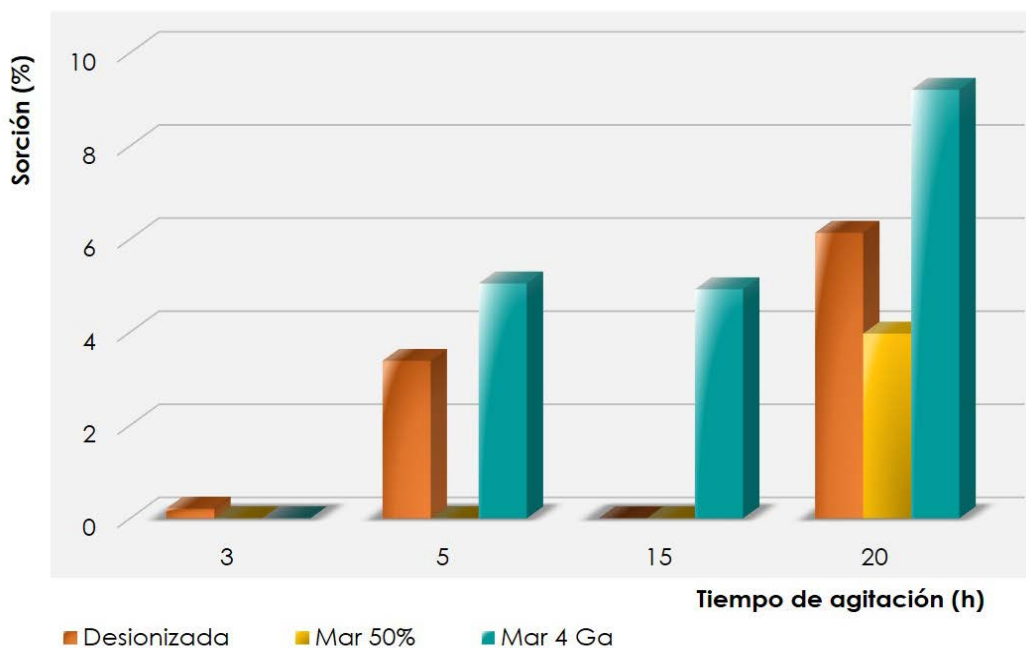


Figura 28. Sorciones de ácido fórmico ( $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) / olivino, utilizando agua desionizada y agua de mar (símil 4 Ga).

En todos los casos, el pH aumentó. Con H<sub>2</sub>O desionizada hubo una pequeña variación, pues inició con pH 2 y terminó con pH 2.3. En el caso de las sorciones con agua de mar el pH fue de 1.5 a 3.5 en las dos series de experimentos con 50 y 100% de H<sub>2</sub>O de mar (Fig. 29).

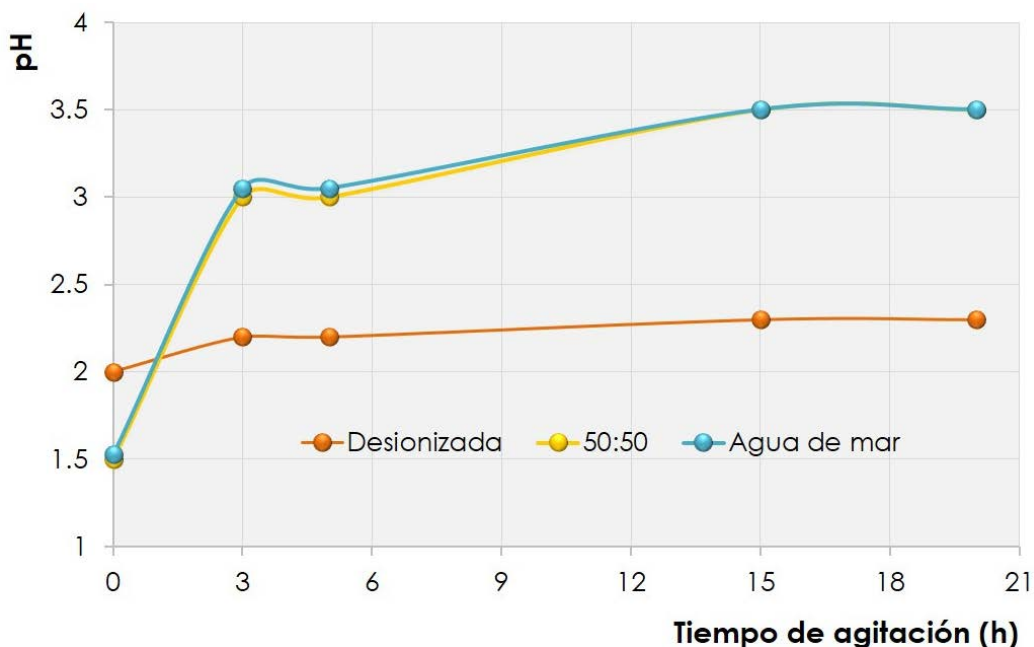


Figura 29. Variaciones de pH en las sorciones de ácido fórmico ( $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) / olivino simulando  $\text{H}_2\text{O}$  de mar (símil 4 Ga).

Hay pocos estudios de la sorción de ácidos carboxílicos en presencia de iones (en soluciones de  $\text{H}_2\text{O}$  de mar artificial) sobre minerales. Sin embargo, las investigaciones *in situ* de campos hidrotermales submarinos (como *Lost City*), nos dan las bases de la interacción de los ácidos carboxílicos en ambientes naturales.

El sistema hidrotermal *Lost City* sirve como modelo para estudios de química prebiótica por ser considerado el ambiente con más similitudes con el océano del Hadeano. En este sitio, las rocas, el agua y el  $\text{CO}_2$ , producen energía química, que a su vez genera gradientes redox, una fuente de energía quimiosmótica, derivada de la propia geoquímica hidrotermal y no como producto de actividad biológica (Russel *et al.*, 2010). Aunque las chimeneas hidrotermales en los océanos actuales se toman como modelos para la química relacionada con el surgimiento de la vida, la ubicuidad de las comunidades microbianas en tales sitios y una atmósfera oxigenada, excluye una analogía exacta con los sistemas hidrotermales en la Tierra primitiva (Russel *et al.*, 2010; Boschi *et al.*, 2021).

### *Relevancia de la solubilidad de los minerales*

La solubilidad de los minerales es un aspecto que no fue considerado en el diseño de los experimentos, pero al hacer una revisión de la literatura se vio que puede influir enormemente en el proceso de sorción y por ello es necesario hablar de ella.

La solubilidad puede modificarse con el tamaño de partícula de los minerales, así como la temperatura, la presión y el pH de la disolución en la que éstos se encuentren (**Guidry y Mackenzie, 2003; Giammar et al., 2005; Abdullin et al., 2014**). La disminución del tamaño de una partícula aumenta la superficie de contacto (**Mc Bride, 1989; Sposito, 2004**) y con ello la solubilidad se ve afectada.

Se ha observado que la forsterita, a 30 y 95 °C y presiones de 1 y 100 atm, libera magnesio y silicio; esta solubilidad aumenta al incrementar la temperatura, independientemente de la presión y, además, a mayor superficie de contacto la solubilidad también aumenta (**Giammar et al., 2005**). En otro estudio se reportó que cuando se añaden iones a la disolución, los procesos cambian. La forsterita sometida a temperaturas entre 25-100 °C, presiones de 10-100 bar CO<sub>2</sub> y salinidades entre 0-50,000 mg/L NaCl, luego de una rápida solubilización, comienza a formar una capa rica en silicio en la superficie (**Pokrovski y Schott, 2000**), esta capa disminuye la solubilidad. No obstante, al aumentar la temperatura, la presión y adicionando NaCl, aumenta la solubilidad, ya que se inhibe la formación de dicha capa protectora de silicio (**Wang y Giammar, 2012**). La liberación de magnesio y silicio consume H<sup>+</sup> del medio, por lo tanto, disminuye el pH. Bajo estas condiciones, la solubilidad del hierro es reducida (**Giammar et al., 2005**). La velocidad de liberación de los iones también es distinta, a pH ácidos (< 6) la forsterita libera al magnesio más rápidamente que al silicio (**Olsen, 2007; Crundwell, 2014**). **Olsen (2007)** utilizó la forsterita como modelo para identificar los factores que afectan las tasas de dilución de los silicatos y demostró que la disminución de agua reduce la velocidad de



dilución de la forsterita, ya que el agua actúa como un ligando<sup>14</sup> en el proceso, como propusieron **Wogelius y Walter (1992)**.

**Prigobbe y colaboradores (2013)**, realizaron cálculos computacionales para comprender las interacciones a nivel molecular del H<sub>2</sub>O en la superficie de la forsterita y predijeron la estabilidad y la reactividad de la superficie en condiciones atmosféricas e hidrotermales, así como la estructura y las energías de interacción de la molécula de H<sub>2</sub>O en distintos sitios de la superficie reactiva del olivino (átomos de magnesio, silicio y oxígeno). Los resultados de la investigación mostraron que la configuración más estable es la adsorción de dos moléculas de H<sub>2</sub>O en dos sitios superficiales que conducen a la formación de un ion hidronio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), que une dos átomos de Mg, alargando sus enlaces con el oxígeno de la superficie circundante y también se forma un enlace H<sup>+</sup> a un átomo de Si. Los análisis de carga y densidad sugieren que el ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> se absorbe químicamente en átomos superficiales de Mg, lo que produce una estabilidad reducida en comparación con el átomo de Si. Estos resultados fueron comparados con análisis experimentales de calorimetría, comprobando así, que la superficie hidratada de la forsterita es más estable en contacto con el H<sub>2</sub>O, ya que puede disociarse y adsorberse molecularmente, creando así una red de enlaces de hidrógeno.

Los experimentos en que la disolución de la forsterita se realiza en condiciones ácidas (pH ~2), y en agua de mar artificial, se observó una disminución del PZC del mineral (**de Souza et al., 2013**). En este mismo trabajo se observó un aumento en la síntesis de hidrocarburos y magnetita debido a la liberación de Fe (II) de la forsterita. A través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y DRX, se identificó la formación de halita, debido a la sorción de iones en la superficie de la forsterita. La presencia de halita podría afectar la síntesis de magnetita e hidrocarburos en fuentes hidrotermales debido a la disminución en la solubilidad de la forsterita.

En cuanto al comportamiento de los *apatitos*, en la naturaleza son suficientemente resistentes al intemperismo fisicoquímico y pueden persistir en la superficie terrestre durante la diagénesis (**Smith et al., 1977; Baig et al., 1999**). No obstante, se ha reportado que se disuelven en ácidos fuertes como HNO<sub>3</sub>, HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (**Abdullin et al., 2014**). En un trabajo de **McCann (1968)**,

---

<sup>14</sup> Ión o molécula que se une a un átomo metálico para formar una entidad constituida por una asociación de dos o más componentes unidos por un tipo de enlace químico (complejo de coordinación) (**Miessler et al., 2014**).

una de las primeras investigaciones en las que se estudió la solubilidad de la fluorapatita, se encontró que el intervalo de pH óptimo para dicho proceso es entre 3 y 5. **Minjigmaa y colaboradores (2007)** estudiaron el efecto del molturado de la fluorapatita sobre su solubilidad. Dichos autores analizaron la fluorapatita del depósito de Burenkhaa, Mongolia, encontrando que la activación mecánica del mineral, además de reducir el tamaño de las partículas, distorsiona la estructura cristalina, no da lugar a nuevas fases cristalinas, pero sí aumenta la solubilidad del mineral en ácido cítrico (que pasa del 6 al 17%). Con respecto al efecto de la temperatura en la solubilidad de la fluorapatita, se ha reportado que a temperaturas entre 25 y 45 °C, usando H<sub>2</sub>O pura, la fluorapatita libera más eficientemente el flúor (F) que el calcio (Ca) a 1440 horas (**Zhu et al., 2009**).

En particular, para la fluorapatita de Durango (utilizada en esta investigación), **Antignano y Manning (2008)** encontraron que la solubilidad en agua pura es mínima (a temperaturas entre 700 a 900 °C y 2,0 GPa). Si los experimentos se llevan a cabo en una disolución de H<sub>2</sub>O-NaCl, en las mismas condiciones de temperatura y presión, la solubilidad de la apatita aumenta 10 veces. En ambos casos, conforme aumenta la temperatura y la presión la solubilidad es mayor; este aumento de la solubilidad se atribuye principalmente a la formación de nuevos cristales de apatita. La solubilidad de los minerales también se puede modificar por la presencia de otros elementos. La apatita es más soluble si ésta contiene más carbonato en su estructura. La solubilidad de fluorapatito rico en carbonato (que contiene 1.4 iones de carbonato por unidad de celda) es de 90 a 100 veces mayor que la del fluorapatito puro. Además, la fluorapatita con un contenido de carbonato relativamente alto es la fase termodinámicamente estable en soluciones ricas en carbonatos, como el agua de mar (**Jahnke, 1984**). La adición de NaCl en disolución aumenta la solubilidad del mineral y promueve la formación de complejos, principalmente cloruros (**Antignano y Manning, 2008**). El estudio de la solubilidad de la apatita ha cobrado importancia en los últimos años debido a su contenido de fósforo (**Nesse, 2018**), pues, este elemento es esencial en los mecanismos de la vida actual (**Deamer, 2019**).

Por su parte, la pirita en disolución acuosa se puede solubilizar en condiciones aerobias o anaerobias, de acuerdo con los análisis potenciométricos realizados por **Weerasooriya y Tobschall (2005)**. Las superficies de pirita recién molturadas son inherentemente hidrófobas en disoluciones ricas en oxígeno y nitrógeno, de acuerdo con los estudios electroquímicos y de

ángulo de contacto (**Wang et al., 1991**). **Borah y Senapati (2006)** estudiaron la influencia del tamaño de grano en el proceso de sorción de cadmio en pirita y encontraron que la disminución del tamaño del mineral a una temperatura de 30 °C facilita la sorción. Si la pirita se calienta, se produce un desecho rico en hierro, conocido como ceniza de pirita, que a menudo contiene altos niveles de metales como zinc, plomo, cobre y cadmio, los cuales se liberan eficientemente a pH > 6 (**Deditius et al., 2014; Tiberg et al., 2017**). **Bulut y Atak (2002)** estudiaron la sorción de xantano en pirita y hallaron que el xantano (goma xantana) era mayormente sorbido en medios ácidos (pH < 4).

## CONCLUSIONES

- Hay una gran cantidad de variables que deben ser consideradas para recrear un ambiente, más aún cuando hacen falta muchas piezas en el rompecabezas de la historia de nuestro planeta. Por ello, es indispensable reunir elementos e incorporarlos a los modelos, para encontrar el camino que pudo seguir la evolución orgánica en la Tierra.
- En los modelos de sorción que se propusieron en este trabajo, se incluyeron minerales aún poco usados experimentos de química prebiótica, lo cual es relevante para futuros estudios.
- Los tres minerales utilizados interaccionaron con las moléculas probadas simples, lo cual sugiere que dichos minerales que pudieron realizar funciones como concentradores.
- Todas las variables involucradas en los modelos experimentales juegan un papel específico, cualquier modificación puede cambiar el rumbo del resultado final.
- Es recomendable estudiar la solubilidad de los minerales para comprender cómo afecta este proceso la sorción de las moléculas orgánicas.

- El agua de mar artificial de 4.0 Ga propuesta por Zaia (2012), es la que mejor se asemeja a la composición de los principales cationes y aniones del agua de mar de la Tierra prebiótica de acuerdo con lo que nos sugieren las evidencias y a los numerosos estudios en los que ha usado.
- Se sugiere que, minerales como el cuarzo y la bravoita (variedad de la pirita), se incluyan más en experimentos de química prebiótica.
- Son varios los estudios de sorción en los que se incluye a la timina disuelta en agua de mar. Sin embargo, para el ácido fórmico, y en general para todos los ácidos carboxílicos no hay antecedentes de experimentos de sorción incluyendo agua marina artificial.
- El monitoreo de pH es de gran importancia para predecir el proceso de sorción (si éste se da mayoritariamente por atracción de cargas opuestas), pero debe considerarse que, variables como la temperatura, presión, solubilidad, presencia o ausencia de oxígeno y tamaño de partículas minerales, pueden evitar o promover las interacciones sólido-orgánico.
- Los estudios presentados aquí son una primera aproximación del comportamiento a nivel experimental, de la timina y el ácido fórmico con tres minerales (forsterita, fluorapatita y pirita) con la finalidad de obtener resultados que lleven a plantear nuevas hipótesis.

## REFERENCIAS

- Abdullin, F., Solé, J. & Solari, L. (2014). *Datación mediante trazas de fisión y análisis multielemental con LA-ICP-MS del fluorapatito de Cerro de Mercado (Durango, México)*. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 31, núm. 3, p. 395-406.
- Agangi, A., Hofmann A. & Wohlgemuth-Ueberwasser C. (2013). *Pyrite zoning as a record of mineralization in the Ventersdorp Contac Reef, Witwatersrand Basin, South Africa*. Economic Geology, 108: 1243-1272. <https://doi.org/10.2113/econgeo.108.6.1243>
- Álvarez-Silva, M., Uribe-Salas, A., Mirnezami, M., & Finch, J. A. (2010). *The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Roberts titration technique*. Minerals Engineering, 23(5), 383–389. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.11.013>
- Anizelli, P. R., Baú, J. P. T., Gomes, F. P., da Costa, A. C. S., Carneiro, C. E. A., Zaia, C. T. B. V., & Zaia, D. A. M. (2015). *A Prebiotic Chemistry Experiment on the Adsorption of Nucleic Acids Bases onto a Natural Zeolite*. Origins of Life and Evolution of Biospheres, 45(3), 289–306. <https://doi.org/10.1007/s11084-015-9401-1>
- Antignano, A. & Mannin, C. E. (2008). *Erratum to “Fluorapatite solubility in H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O-NaCl at 700 to 900 °C and 0.7 to 2.0 GPa”*. Chemical Geology 251/1–4. 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.03.001>
- Artioli, Y. (2008) *Adsorption*, Editor(s): Sven Erik Jørgensen, Brian D. Fath, Encyclopedia of Ecology, Academic Press, Pages 60-65, ISBN 9780080454054, <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>
- Asaduzzaman, A. M., Zega, T. J., Laref, S., Runge, K., Deymier, P. A., & Muralidharan, K. (2014). *A computational investigation of adsorption of organics on mineral surfaces: Implications for organics delivery in the early solar system*. Earth and Planetary Science Letters, 408, 355–361. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.10.029>.
- Baig, A. A., Fox, J. L., Young, R. A., Wang, Z., Hsu, J., Higuchi, W. I. & Otsuka, M. (1999). *Relationships among carbonated apatite solubility, crystallite size, and microstrain parameters*. Calcified Tissue International, 64(5), 437–449. <https://doi.org/10.1007/pl00005826>
- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2018). *Determination of point of zero charge of natural organic materials*. Environmental Science and Pollution Research, 25(8), 7823–7833. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>
- Battaner, A. E. (2012). *Cap. 12 Introducción al estudio de los ácidos nucleicos. Bases, nucleósidos y nucleótidos*, 457-504. En: Biomoléculas Vol. 51 de Manuales Universitarios. Universidad de Salamanca. 582 pp.
- Baú, J. P. T., Villafañe-Barajas, S. A., da Costa, A. C. S., Negrón-Mendoza, A., Colín-García, M., & Zaia, D. A. M. (2020). *Adenine Adsorbed onto Montmorillonite Exposed to Ionizing Radiation: Essays on Prebiotic Chemistry*. Astrobiology. <https://doi.org/10.1089/ast.2018.1909>
- Bebíé, J. & Schoonen, M. A. A. (2000). *Pyrite surface interaction with selected organic aqueous species under anoxic conditions*. Geochemical Transactions 1, 47. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-1-47>
- Bell, L., Posner, A. & Quirk, J. (1972). *Surface Charge Characteristics of Hydroxyapatite and Fluorapatite*. Nature 239, 515–517. <https://doi.org/10.1038/239515a0>
- Bell, L., Posner, A. & Quirk, J. (1973). *The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 42(2), 250–261. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90288-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90288-9)
- Belousova, E. A., Griffin, W. L., O’Reilly, S. Y. & Fisher, N. I. (2002). *Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: trace-element compositions and their relationship to host rock type*. Journal of Geochemical Exploration, 76(1), 45–69. [https://doi.org/10.1016/s0375-6742\(02\)00204-2](https://doi.org/10.1016/s0375-6742(02)00204-2)
- Benetoli L. O. B., de Santana, H., Zaia, C. T. B. V. & Zaia, D. A. M. (2008). *Adsorption of nucleic acid bases on clays: an investigation using Langmuir and Freundlich isotherms and FT-IR spectroscopy*. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly 139:753–761. <https://doi.org/10.1007/s00706-008-0862-z>

- Bengtsson, Å. (2007). *Solubility and surface complexation studies of apatites*. Doctoral dissertation. Department of Chemistry. Umeå University, Umeå, Sweden. 56+4 pp.
- Bernal, J. D. (1949). The physical Basis of life. *Proceeding of the Physical Society*, 62A :537-558.
- Bernal, D. (1951). *The Physical Basis of Life*, Routledge and Kegan Paul, London.
- Birle, J. D., Gibbs, G. V., Moore, P. B. & Smith, J. V. (1968). *Crystal structures of natural olivines*. *The American Mineralogist*, 53: 807-824.
- Boehme, C., & Marx, D. (2003). *Glycine on a Wet Pyrite Surface at Extreme Conditions*. *Journal of the American Chemical Society*, 125(44), 13362–13363. <https://doi.10.1021/ja0359714>
- Britannica, T. Editors of Encyclopaedia. “adsorption”. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/adsorption> (2022, July 16).
- Borah, D. & Senapati, K. (2006). *Adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto pyrite*. *Fuel*, 85(12-13), 1929–1934. <https://doi.10.1016/j.fuel.2006.01.012>
- Borisov, V. M. (1954). *Method of physicochemical assessment of interaction of reagents with the surface of mineral grains in flotation*. *Khimicheskaya Promyshlennost*, 19, 336-338.
- Boshi, C., Dini, A., Früh-Green, G. L. & Caricchi, L. (2021). *A global hydrothermal reactor triggered prebiotic synthesis on Earth*. *EarthArXiv*. <https://doi.org/10.31223/X5CP60>
- Bulut, G., & Atak, S. (2002). *Role of dixanthogen on pyrite flotation: solubility, adsorption studies and Eh, FTIR measurements*. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 19(2), 81–86. <https://doi.10.1007/bf03403260>
- Burton, F. G., Lohrmann, R. & Orgel, L. E. (1974). *On the possible role of crystals in the origins of life. VII. The adsorption and polimerization of phosphoramidates by montmorillonite clay*. *Journal of Molecular Evolution*, 3:141-150.
- Camargo, A. P. M., Baumgärtel, H., & Donner, C. (2003). *Coadsorption of the DNA bases thymine and adenine at the Au(111) electrode*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(8), 1657–1664. <https://doi.10.1039/b212779m>
- Carneiro, C.E.A., Berndt, G., de Souza Junior, I.G., Paesano Jr., A., da Costa, A.C.S., de Santana, H., Zaia, C.T.B.V. & Zaia, D.A.M. (2011). *Adsorption of Adenine, Cytosine, Thymine, and Uracil on Sulfide-Modified Montmorillonite: FT-IR, Mössbauer and EPR Spectroscopy and X-Ray Diffractometry Studies*. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 41, 453 (2011). <https://doi.org/10.1007/s11084-011-9244-3>
- Carriazo, J, Saavedra, M.J. & Molina, M.F. (2009). *Estudio por DRX de la intercalación-pilarización de un mineral de arcilla tipo 2:1 con especies polioxocatiónicas de aluminio*. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 8, 299-305.
- Chaïrat, C., Oelkers, E. H., Schott, J., & Lartigue, J.-E. (2007). *Fluorapatite surface composition in aqueous solution deduced from potentiometric, electrokinetic, and solubility measurements, and spectroscopic observations*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(24), 5888–5900. <https://doi.10.1016/j.gca.2007.09.026>
- Chatterjee, S., Sengupta, S., Saha-Dasgupta, T., Chatterjee, K., & Mandal, N. (2009). *Site preference of Fe atoms in FeMgSiO<sub>4</sub> and FeMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> studied by density functional calculations*. *Physical Review B*, 79(11). <https://doi.10.1103/physrevb.79.115103>
- Chopard, A., Plante, B., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., & Marion, P. (2017). *Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides*. *Chemosphere*, 166, 281–291. <https://doi.10.1016/j.chemosphere.2016.09>
- Choughuley, A. S. U., Subbaraman, A. S., Kazi, Z. A., & Chadha, M. S. (1977). *A possible prebiotic synthesis of thymine: Uracil-formaldehyde-formic acid reaction*. *Biosystems*, 9(2-3), 73–80. [https://doi.10.1016/0303-2647\(77\)90014-4](https://doi.10.1016/0303-2647(77)90014-4)
- Churchill, H., Teng, H., & Hazen, R. M. (2004). *Correlation of pH-dependent surface interaction forces to amino acid adsorption: Implications for the origin of life*. *American Mineralogist*, 89(7), 1048–1055. <https://doi.10.2138/am-2004-0716>

- Cleaves II, H. J. (2010). *The origin of the biologically coded amino acids*. Journal of Theoretical Biology, 263(4), 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2009.12.014>
- Cleaves II, J. H., Crapster-Pregont, E., Jonsson, C. M., Jonsson, C. L., Sverjensky, D. A. & Hazen, R. A. (2011). *The adsorption of short single-stranded DNA oligomers to mineral surfaces*. Chemosphere, 83(11), 1560–1567. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.0>
- Cleaves, H. J., Scott, A. M., Hill, F. C., Leszczynski, J., Sahai, N. & Hazen, R. (2012). *Mineral-organic interfacial processes: potential roles in the origins of life*. Chemical Society Reviews, 41, 5502-5525. <https://doi.org/10.1039/c2cs35112a>
- Colín, G., García, M., Negrón, M., Ortega, G., Ramos, B. & Sánchez, R. (2011). *Olivine: Its Role in Chemical Evolution and in The Origin of Life*. En: Horizons in Earth Science Research. Volume 5. Editors: Benjamin Veress and Jozsi Szigethy. Nova Science Publishers, 221-244.
- Colín-García, M., Heredia, B. A., Cordero, T. M. G., Camprubí, C. 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. ISSN: 1405-3322. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94347938014> (17 de octubre de 2021).
- Crundwell, F. K. (2014). *The mechanism of dissolution of forsterite, olivine and minerals of the orthosilicate group*. Hydrometallurgy, 150, 68–82. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09>
- Dana, E. S. (1959). *A textbook of mineralogy. With an extended treatise on Crystallography and Physical Mineralogy*. Fourth edition. Asian Students Edition. 851 pp.
- Deamer D, Singaram S, Rajamani S, Kompanichenko V. & Guggenheim S. (2006). *Self-assembly processes in the prebiotic environment*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences. 2006 Oct, 361(1474):1809-1818. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1905>
- Deamer, D. W. (2019) *Hydrothermal Conditions are Conducive for the Origin of Life*. En: *Assembling life : how can life begin on earth and other habitable planets?* Deamer, D. W. New York, NY: Oxford University Press, (18-29 p). <https://doi.org/10.1093/oso/9780190646387.003.0008>
- Deditius, A. P., Reich, M., Kesler, S. E., Utsunomiya, S., Chryssoulis, S. L., Walshe, J., & Ewing, R. C. (2014). *The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 140, 644–670. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.045>.
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2013). *An Introduction to the Rock-forming minerals*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. <https://doi.org/10.1180/DHZ>
- De Souza, C. M. D., Carneiro, C. E. A., Baú, J. P. T., da Costa, A. C. S., Ivashita, F. F., Paesano, A. & Zaia, D. A. M. (2013). *Interaction of forsterite-91 with distilled water and artificial seawater: a prebiotic chemistry experiment*. International Journal of Astrobiology, 12(02), 135–143. <https://doi.org/10.1017/s147355041200050x>
- Draganić, I. G. & Draganić, Z. D. (1971). *The Radiation Chemistry of Water*. Physical Chemistry 26, 1-242.
- Ferris, J.P., Ertem, G. & Agarwal, V.K. (1989). *The adsorption of nucleotides and polynucleotides on montmorillonite clay*. Origins of Life and Evolution of Biosphere 19, 153–164. <https://doi.org/10.1007/BF01808149>
- Fripiat, J. J., & Cruz-Cumplido, M. I. (1974). *Clays as Catalysts for Natural Processes*. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2(1), 239–256. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.02.050174.001323>
- Gaines, R.V., Skinner, C.W.H., Foord, E.E., Mason, B. & Rosenzweig, A. (1997). *Dana's New Mineralogy: The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana*: 114 pp.
- Geng, M. & Jónsson, H. (2020). *Site preference of Fe atoms in the olivine (Fe,Mg<sub>2</sub>)SiO<sub>4</sub> and its surface*. arXiv: Materials Science (cond-mat.mtrl-sci); Chemical Physics (physics.chem-ph); Geophysics (physics.geo-ph). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2007.05851>
- Giammar, D. E., Bruant, R. G., & Peters, C. A. (2005). *Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide*. Chemical Geology, 217(3-4), 257–276. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12>

- Gitari, M. W. & Mudzielwana, R. (2018). *Mineralogical and Chemical Characteristics of Raw and Modified Clays and Their Application in Arsenic and Fluoride Removal: Review*. In (Ed.), *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74474>
- Gómez, C. A. J., y Pantoja A. J. (2003). *El origen de la vida desde el punto de vista geológico*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo LVI, Núm. 1, 56-86.
- González-López, L. A. (2016). *Estabilidad del ácido acético en condiciones de alta temperatura y dosis de radiación. Importancia en estudios de Química Prebiótica*. Tesis de Maestría en Ciencias de la Tierra, UNAM. 102 pp.
- Guidry, M. W. & Mackenzie, F. T. (2003). *Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16), 2949–2963. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(03\)00265-5](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(03)00265-5)
- Hashizume, H., Van der Gaast, S., & Theng, B. (2010). *Adsorption of adenine, cytosine, uracil, ribose, and phosphate by Mg-exchanged montmorillonite*. *Clay Minerals*, 45(4), 469-475. <https://doi.org/10.1180/claymin.2010.045.4.469>
- Hashizume, H. (2012). *Role of Clay Minerals in Chemical Evolution and the Origins of Life*, *Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application*, Dr. Marta Valaskova (Ed.).
- Hazen, R. M. (1976). *Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite*. *American Mineralogist*, 61:1280-1293.
- Hazen, R. M. (2001). *El origen mineral de la vida*. *Investigación y ciencia*, 48-55.
- Hazen, R. M. (2006). *Mineral surfaces and the prebiotic selection and organization of biomolecules*. *American Mineralogist* 91:1715-1729. <https://doi.org/10.2138/am.2006.2289>
- Hazen, R. M., Papineau, D., Bleeker, W., Downs, R., Ferry, J. M., McCoy, T. J., Sverjensky, D. A. & Yang H. (2008). *Mineral evolution*. *American Mineralogist*, Vol. 93, pp 1693-1720. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2955>
- Hazen, R. M. & Ausubel, J. H. (2016). *On the nature and significance or rarity in mineralogy*. *American Mineralogist*. 101, 6:1245-1251. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5601CCBY>
- Hazen, R. M. y Sverjensky, D. A. (2010). *Mineral surfaces, geochemical complexities, and the origins of life*. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a002162>
- Herschy, B., Whicher, A., Camprubi, E., Watson, C., Dartnell, L., Ward, J., Evans, J. R. G. & Lane, N. (2014) *An Origin-of-Life Reactor to Simulate Alkaline Hydrothermal Vents*. *Journal of Molecular Evolution* **79**:213–227. <https://doi.org/10.1007/s00239-014-9658-4>
- Huber, C. & Wächtershäuser, G. (1998). *Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe, Ni)S under primordial conditions*. *Science* 276, 245–247. <https://doi.org/10.1126/science.276.5310.245>
- Jahnke, R. A. (1984). *The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite*. *American Journal of Science*, 284(1), 58–78. <https://doi.org/10.2475/ajs.284.1.58>
- Jay, E. E., Rushton, M. J. D., & Grimes, R. W. (2012). *Migration of fluorine in fluorapatite – a concerted mechanism*. *Journal of Materials Chemistry*, 22(13), 6097. <https://doi.org/10.1039/c2jm16235k>
- Käckell, P., & Terakura, K. (2000). *Dissociative adsorption of formic acid and diffusion of formate on the TiO<sub>2</sub>(110) surface: the role of hydrogen*. *Surface Science*, 461(1-3), 191–198. [https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(00\)00576-8](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(00)00576-8)
- Kang, S., & Xing, B. (2007). *Adsorption of Dicarboxylic Acids by Clay Minerals as Examined by in Situ ATR-FTIR and in Situ DRIFT*. *Langmuir*, 23(13), 7024–7031. <https://doi.org/10.1021/la700543f>
- Khajeh, M., & Ghaemi, A. (2019). *Nanoclay montmorillonite as an adsorbent for CO<sub>2</sub> capture: Experimental and modeling*. *Journal of the Chinese Chemical Society*. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900150>
- Kitadai, N. & Murayama, S. (2018) *Origins of building blocks of life: A review*. *Geoscience Frontiers* 9, 1117-1153. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2017.07.007>



- Klein, C. & Hurlbut, J. (1993). *Manual of Mineralogy*. Geological Magazine, 131(5), John Wiley and Sons, New York, 596. <https://doi.org/10.1017/S0016756800012590>
- Klopprogge, J.T.; Hartman, H. *Clays and the Origin of Life: The Experiments*. Life 2022, 12, 259. <https://doi.org/10.3390/life12020259>
- Kosmulski, M. (2002). *The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge*. Journal of Colloid and Interface Science, 253(1), 77–87. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8490>
- Kosmulski, M. (2020). *The pH dependent surface charging and points of zero charge*. VIII. Update, Advances in Colloid and Interface Science, Volume 275. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102064>
- Kraepiel, A. M. L., Keller, K., & Morel, F. M. M. (1999). *A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite*. Journal of Colloid and Interface Science, 210(1), 43–54. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5947>
- Kraus, E. H, Hunt, W. F. and Ramsdell, L. S. (1951) *Mineralogy. An introduction to study of minerals and crystals*. New York, McGraw-Hill, 664 pp.
- Kubicki, J. D., Schroeter, L. M., Itoh, M. J., Nguyen, B. N., & Apitz, S. E. (1999). *Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(18), 2709-2725. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00194-5](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00194-5)
- Lane N. & Martin, W. F. (2012). *The origin of membrane bioenergetics*. Cell. 2012 Dec 21; 151(7):1406-16. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2012.11.050>
- Lane, N. (2017). *Proton gradients at the origin of life*. Insights & Perspectives. Bioessays 39: 8 pp. <https://doi.org/10.1002/bies.201600217>
- La Rowe, D. & Regnier, P. (2008). *Thermodynamic Potential for the Abiotic Synthesis of Adenine, Cytosine, Guanine, Thymine, Uracil, Ribose, and Deoxyribose in Hydrothermal Systems*. Origins of Life and Evolution of Biosphere 38(5): 383-397. <https://doi.org/10.1007/s11084-008-9137-2>
- Lerin-Morales, K. M. (2021). *Descomposición de los aminoácidos glicina y alanina en condiciones simuladas de meteoritas, relevancia en química prebiótica*. Tesis de maestría en Ciencias de la Tierra, UNAM. 96 pp.
- Li, C. (1990). *Spectroscopic identification of adsorbed species derived from adsorption and decomposition of formic acid, methanol, and formaldehyde on cerium oxide*. Journal of Catalysis, 125(2), 445–455. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90317-d](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90317-d)
- Luce, R. W. & Parks, G. A. (1973). *Point of zero charge of weathered forsterite*. Chemical Geology, 12(2), 147–153. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(73\)90112-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(73)90112-5)
- Luque, C. J., & Herráez, S. Á. (2001). *Tema 4. Estructura primaria de ácidos nucleicos*. En: Texto ilustrado de Biología Molecular e Ingeniería Genética. Conceptos, técnicas y aplicaciones en ciencias de la salud. Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid. Editorial Harcourt. 31-36 pp.
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D. and Russell, M. J. (2008). *Hydrothermal vents and the origin of life*. Nature Reviews. Microbiology, Vol. 6, pp 805-814. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1991>
- Marshall-Bowman, K., Ohara, S., Sverjensky, D. A., Hazen, R. M., & Cleaves, H. J. (2010). *Catalytic peptide hydrolysis by mineral surface: Implications for prebiotic chemistry*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(20), 5852-5861. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.07.009>
- Mc Bride, M. (1989). *Surface Chemistry of Soil Minerals*. In *Minerals in Soil Environments* (eds J.B. Dixon and S.B. Weed). <https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c2>
- McCann, H. G. (1968). *The solubility of fluorapatite and its relationship to that of calcium fluoride*. Archives of Oral Biology, 13(8), 987–1001. [https://doi.org/10.1016/0003-9969\(68\)90014-9](https://doi.org/10.1016/0003-9969(68)90014-9)
- McCubbin, F. M., & Jones, R. H. (2015). *Extraterrestrial Apatite: Planetary Geochemistry to Astrobiology*. Elements, 11(3), 183–188. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.183>
- McMurry, J. (2012) *Organic Chemistry*. Eighth edition. Brooks/Cole, Cengage Learning. Electronic version, Chapter 3. *Organic compounds: Alkanes and their stereochemistry*, 74-107 pp.

- Meléndez-López, A. L. (2018). *Simulación de ambientes primigenios para la formación y estabilidad de compuestos de importancia biológica: Relevancia en Evolución Química*. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM. 156 pp.
- Meléndez-López, A., Colín-García, M., Ortega-Gutiérrez, F. & Cruz-Castañeda, J. (2021). *Role of the interchangeable cations on the sorption of fumaric and succinic acids on montmorillonite and its relevance in prebiotic chemistry*. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 51:87-116. <https://doi.org/10.1007/s11084-021-09609-0>
- Michalkova, A., Robinson, T. L. & Leszczynski, J. (2011). *Adsorption of thymine and uracil on 1:1 clay mineral surfaces: comprehensive AB INITIO study on influence of sodium cation and water*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13: 7862–7881. <https://doi.org/10.1039/C1CP00008J>
- Miller, S. (1993). *The prebiotic synthesis of organic compounds of the early earth*. In: *Organic Geochemistry*; Editores: Engel, M. H. y Macko, S. A. Plenum Press, Estados Unidos, 625-637. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2890-6\\_30](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2890-6_30)
- Minjigmaa, A., Temuujin, J., Khasbaatar, D., Oyun-Erdene, G., Amgalan, J. & MacKenzie, K. J. D. (2007). *Influence of mechanical distortion on the solubility of fluorapatite*. *Minerals Engineering*, 20(2), 194–196. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.07.011>
- Mosqueira, F. G., Albarran, G. and Negrón-Mendoza, A. (1996). *A review of conditions affecting the radiolysis due to <sup>40</sup>K on nucleic acid bases and their derivatives adsorbed on clay minerals: Implications in prebiotic chemistry*. *Origins of Life and Evolution of the Biospheres*, Vol. 26, pp. 75-94. <https://doi.org/10.1007/BF01808161>
- Negrón-Mendoza, A. & Ramos-Bernal, S. (1998). *Radiolysis of carboxylic acids adsorbed in clay minerals*. *Radiation Physics and Chemistry*, 52(1-6), 395–399. [https://doi.org/10.1016/s0969-806x\(98\)00059-0](https://doi.org/10.1016/s0969-806x(98)00059-0)
- Negrón-Mendoza, A. & Ramos-Bernal, S. (2004). *The Role of Clays in the Origin of Life*. In: Seckbach, J. (eds) *Origins. Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology*, vol 6. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/1-4020-2522-X\\_12](https://doi.org/10.1007/1-4020-2522-X_12)
- Nesse, W. D. (2018). *Introduction to mineralogy*. Third Edition. New York, Oxford Press. 466 pp.
- Ney, P. (1973). *Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen*. Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8324-3>
- Olsen, A. A. (2007). *Forsterite dissolution kinetics: applications and implications for chemical weathering*. Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Geosciences. Blacksburg, Virginia.
- Oró, J. (1960). *Synthesis of adenine from ammonium cyanide*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2(6), 407–412. [https://doi.org/10.1016/0006-291x\(60\)90138-8](https://doi.org/10.1016/0006-291x(60)90138-8)
- Ortega-Gutiérrez, F. (2015). *El origen geológico de la vida: Una perspectiva desde la meteorítica*. *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 18(1):71-81.
- Owens, C. L., Nash, G. R., Hadler, K., Fitzpatrick, R. S., Anderson, C. G., & Wall, F. (2019). *Apatite enrichment by rare earth elements: A review of the effects of surface properties*. *Advances in Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.01.004>
- Pechenyuk, S. I. (1999). *The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides*. *Russian Chemical Bulletin*, 48(6), 1017–1023. <https://doi.org/10.1007/bf02495994>
- Peretó, J. (2012). *Out of fuzzy chemistry: from prebiotic chemistry to metabolic networks*. *Chemical Society Reviews*, 41(16), 5394. <https://doi.org/10.1039/c2cs35054h>
- Perezgasga, L., Serrato-Díaz, A., Negrón-Mendoza, A., Gal'N, L. D. P. & Mosqueira, F. G. (2005). *Sites of Adsorption of Adenine, Uracil, and Their Corresponding Derivatives on Sodium Montmorillonite*. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 35(2), 91–110. <https://doi.org/10.1007/s11084-005-0199-0>
- Picasso, G. & Sun Kou, M. R. (2008). *Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas*. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 74(1), 57-74.

- Pokrovsky, O. S., & Schott, J. (2000). *Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19), 3313–3325. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(00\)00434-8](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(00)00434-8)
- Ponnamperuma, C., Shimoyama, A. & Friebele, E. (1982). *Clay and the origin of life*. *Origins of Life* 12: 9-40. <https://doi.org/10.1007/BF00926908>
- Prigobbe, V., Suarez Negreira, A., & Wilcox, J. (2013). *Interaction between Olivine and Water Based on Density Functional Theory Calculations*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(41), 21203–21216. <https://doi.org/10.1021/jp403271e>
- Raichur, A. M., Wang, X. H., & Parekh, B. K. (2001). *Estimation of surface free energy of pyrites by contact angle measurements*. *Minerals Engineering*, 14(1), 65–75. [https://doi.org/10.1016/s0892-6875\(00\)00160-6](https://doi.org/10.1016/s0892-6875(00)00160-6)
- Ramírez-Carreón, J. (2018). *Radiólisis de bases nitrogenadas complementarias y su co-adsorción en arcillas: Implicaciones en Química Prebiótica*. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas. Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. 71 pp.
- Rao, M., Odom, D. G. & Oro, J. (1980). *Clays in prebiological chemistry*. *Journal of Molecular Evolution*, 1:317-331. <https://doi.org/10.1007/BF01733138>
- Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Grossin, D., Bertrand, G., & Soulié, J. (2017). *1.11 Bioactive Calcium Phosphate Compounds: Physical Chemistry*. *Comprehensive Biomaterials II*, 244–290. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.10171-7>
- Rimola, A., Sodupe, M., & Ugliengo, P. (2019). *Role of Mineral Surfaces in Prebiotic Chemical Evolution. In Silico Quantum Mechanical Studies*. *Life (Basel, Switzerland)*, 9(1), 10. <https://doi.org/10.3390/life9010010>
- Rios, A. C. & Tor, Y. (2013). *On the Origin of the Canonical Nucleobases: An Assessment of Selection Pressures across Chemical and Early Biological Evolution*. *Israel Journal of Chemistry*, 53(6-7), 469–483. <https://doi.org/10.1002/ijch.201300009>
- Russell, M. J. & Arndt, N. T. (2005). *Geodynamic and metabolic cycles in the Hadean*. *Biogeosciences, European Geosciences Union*, 2 (1), 97-111. hal-00330310.
- Russell MJ, Hall AJ, Martin W. (2010) *Serpentinization as a source of energy at the origin of life*. *Geobiology*; 8(5):355-371. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2010.00249.x>
- Santosh, M., Arai, T., & Maruyama, S. (2017). *Hadean Earth and primordial continents: The cradle of prebiotic life*. *Geoscience Frontiers*, 8(2), 309–327. <http://doi.org/10.1016/j.gsf.2016.07.005>
- Schwertmann, U., & Fechter, H. (1982). *The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate*. *Clay Minerals*, 17(04), 471–476. <https://doi.org/10.1180/claymin.1982.017.4.10>
- Simoneit, B. R. T. (2004). *Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview*. *Advances in Space Research*, 33(1), 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2003.05.006>
- Smith, E.A., Mayfield, C.I. & Wong, P.T.S. (1977). *Physical and chemical characterization of selected natural apatites in synthetic and natural aqueous solutions*. *Water Air Soil Pollut* 8, 401–415 (1977). <https://doi.org/10.1007/BF00228655>
- Somasundaran, P. (1968). *Zeta potential of apatite in aqueous solutions and its change during equilibration*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 27(4), 659–666. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90098-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90098-2)
- Souza, C. M. D. de, Carneiro, C. E. A., Baú, J. P. T., Costa, A. C. S. da, Ivashita, F. F., Paesano, A., Mauro, E. di, Santana, H. de, Holm, N. G., Neubeck, A., Zaia, C. T. B. V., & Zaia, D. A. M. (2013). *Interaction of forsterite-91 with distilled water and artificial seawater: A prebiotic chemistry experiment*. *International Journal of Astrobiology*, 12(2), 135–143. <https://doi.org/10.1017/S147355041200050X>
- Sposito, G. (1981). *The Operational Definition of the Zero Point of Charge in Soils I*. *Soil Science Society of America Journal*, 45(2), 292. <https://doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004>
- Sposito, G. (1984). *The surface chemistry of soils*. *Clay and Minerals* 33, 4:367-368 p.
- Sposito, G. & Weeks, S. W. (1998). *Tracer advection by steady groundwater flow in a stratified aquifer*. *Water Sources Research* 34, 5:1051-1059. <https://doi.org/10.1029/98WR00009>

- Sposito, G. (2004). *The surface chemistry on natural particles*. Oxford, University Press, 256 pp. ISBN 019535351X, 9780195353518.
- Stumm, W. (1992) *Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. A Wiley Interscience Publication, 428 pp.
- Termes, S. C., Wilfong, R. L. & Richardson, P. E. (1983). *Flocculation of Sulfide Mineral Fines by Insoluble Cross-linked Starch Xanthate* Ed. U. S. Department of the interior, Bureau of Mines. 26 pp.
- Theng, B. K. G. (1982). *Clay-polymer interactions: Summary and perspectives*. Clays and Clay Minerals, Vol. 30, No. 1, 1-10 pp. <https://doi.10.1346/CCMN.1982.0300101>
- Tiberg, C., Bendz, D., Theorin, G., & Kleja, D. B. (2017) *Evaluating solubility of Zn, Pb, Cu and Cd in pyrite cinder using leaching tests and geochemical modelling*. Applied Geochemistry, 85, 106–117. <https://doi.10.1016/j.apgeochem.2017.09.0>
- Tilgner, A., Schaefer, T., Alexander, B., Barth, M., Collett Jr., J. L., Fahey, K. M., Nenes, A., Pye, H. O. T., Herrmann, H. & McNeill, V. F. (2021). *Acidity and the multiphase chemistry of atmospheric aqueous particles and clouds*. Atmospheric Chemistry and Physics, 21, 13483–13536, <https://doi.org/10.5194/acp-21-13483-2021>, 2021
- Torigoe, H., Miyakawa, Y., Ono, A. & Kozasa, T. (2011). *Thermodynamic Properties of the Specific Binding Between Ag+Ions and C:C Mismatched Base Pairs in Duplex DNA*. Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, 30(2), 149–167. <https://doi.10.1080/15257770.2011.553210>
- Turk, T. (2017). *Removal of Dissolved Arsenic by Pyrite Ash Waste*. Mine Water Environ **36**, 255–263. <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0406-4>
- Van Olphen, H. (1977). *An Introduction to Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists*. 2nd Edition, 57-82 p.
- Viani, A., Gualtieri, A. F., & Artioli, G. (2002). *The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns*. American Mineralogist, 87(7), 966–975. <https://doi.10.2138/am-2002-0720>
- Villafañe-Barajas, S. A. (2017). *Estudios de sorción y estabilidad de componentes de ácidos nucleicos en ambientes primitivos: relevancia en química prebiótica*. Tesis de Maestría en Ciencias de la Tierra, UNAM. 113 pp.
- Villafañe-Barajas, S.A., Baú, J.P.T., Colín-García, M., Negrón-Mendoza, A., Heredia-Barbero, A., Pi-Piug, T. & Zaia, D.A.M. (2018). *Salinity Effects on the Adsorption of Nucleic Acid Compounds on Na-Montmorillonite: a Prebiotic Chemistry Experiment*. Origins of Life and Evolution of the Biospheres 48, 181–200. <https://doi.org/10.1007/s11084-018-9554-9>
- Vittadini, A., Selloni, A., Rotzinger, F. P., & Grätzel, M. (2000). *Formic Acid Adsorption on Dry and Hydrated TiO<sub>2</sub>Anatase (101) Surfaces by DFT Calculations*. The Journal of Physical Chemistry B, 104(6), 1300–1306. <https://doi.10.1021/jp993583b>
- Wang, X-H., Leonard, J. W., Parekh, B. K., Jiang, C. & Raichur, A. M. (1991). *Pyrite surface characterization and control for advanced fine coal desulfurization technologies*. First Annual Report. Master. Department of Mining Engineering and Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 6-10 p.
- Wang, F., & Giammar, D. E. (2012). *Forsterite Dissolution in Saline Water at Elevated Temperature and High CO<sub>2</sub> Pressure*. Environmental Science & Technology, 47(1), 168–173. <https://doi.10.1021/es301231>
- Wächtershäuser, G. (2000). *Life as we don't know it*. Origin of life. Volume 289. No. 5483, 1307-1308. <https://doi.10.1126/science.289.5483.1307>
- Wächtershäuser, G. (2003). *From pre-cells to Eukarya – a tale of two lipids*. MicroHypothesis. Molecular Microbiology, 47(1): 13-22. <https://doi.10.1046/j.1365-2958.2003.03267.x>
- Weerasooriya, R., & Tobschall, H. J. (2005). *Pyrite–water interactions: Effects of pH and pFe on surface charge. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264(1-3), 68–74. <https://doi.10.1016/j.colsurfa.2005.05.01>

- Westall, F., Hickman-Lewis, K., Hinman, N., Gautret, P., Campbell, K. A., Br    ret, 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>
- Widler, A. M. & Seward, T. M. (2002). *The adsorption of gold(I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(3), 383–402. [https://doi.10.1016/s0016-7037\(01\)00791-8](https://doi.10.1016/s0016-7037(01)00791-8)
- Wogelius, R. A., & Walther, J. V. (1992). *Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions*. *Chemical Geology*, 97(1-2), 101–112. [https://doi.10.1016/0009-2541\(92\)90138-u](https://doi.10.1016/0009-2541(92)90138-u)
- Zaia, D. A. M. (2012). *Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: a few suggestions for prebiotic chemistry experiments*. *International Journal of Astrobiology*, 11(04), 229–234. <https://doi.10.1017/s1473550412000195>
- Zaia, D. A. M., Pereira, R. D. C. & Samulewski, R. B. (2018). *Adenine and thymine effect on quartz dissolution at different artificial seawaters*. *Orbital. The Electronic Journal of Chemistry*, 10(6), 446-452. <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v10i6.1152>
- Zhao, B., Robb, L.J., Harris, C. & Jordaan, L.J. (2006). *Origin of hydrothermal fluids and gold mineralization associated with the Ventersdorp Contact Reef, Witwatersrand Basin, South Africa: Constraints from S, O, and H isotopes*. *Processes on the Early Earth*, Wolf Uwe Reimold, Roger L. Gibson
- Zhu, Y., Zhang, X., Chen, Y., Xie, Q., Lan, J., Qian, M., & He, N. (2009). *A comparative study on the dissolution and solubility of hydroxylapatite and fluorapatite at 25  C and 45  C*. *Chemical Geology*, 268(1-2), 89–96. <https://doi.10.1016/j.chemgeo.2009.07.014>

## CAPÍTULO TERCERO

### EFFECTO DE LA RADIACIÓN EN LA DESCOMPOSICIÓN DE DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN UN SISTEMA HIDROTHERMAL

#### INTRODUCCIÓN

La síntesis de compuestos orgánicos y su aumento de complejidad en la Tierra requirió de la acción de una fuente de energía (**Benner *et al.*, 2010; Deamer y Weber, 2010; Amend *et al.*, 2013**). Algunos autores sugieren que las fuentes de energía en la Tierra Primitiva fueron: la energía de choque (originada por impactos de diferentes objetos), los rayos cósmicos, la energía térmica (generada principalmente por el magmatismo), la radiación UV (emitida por el Sol), y la radiactividad (**Miller, 1993; Garzón y Garzón, 2001**). Incluso se ha propuesto que la luz generada por las erupciones volcánicas o las descargas eléctricas jugó un papel importante en la síntesis de moléculas orgánicas (**Ring y Miller, 1984; Hill, 1992**). Cabe resaltar la importancia de tres tipos de energía. Primeramente, la energía térmica generada por magmatismo (volcanismo e intrusión), ya que pudo ser capaz de promover la síntesis de compuestos orgánicos por medio de pirólisis (**Deamer y Deamer, 2020**). En segundo lugar, la radiación emitida por el Sol que es considerada la fuente más importante por su capacidad de generar reacciones fotolíticas. Finalmente, la presencia de fuentes radiactivas provenientes de materiales de la corteza (aún no consolidada) y del espacio, que no era filtrada por la ausencia de atmósfera. La acción de este tipo de radiación en los incipientes cuerpos de agua pudo producir reacciones químicas que promovieron la síntesis de nuevos compuestos, de acuerdo a lo que se ha propuesto (**Chyba y Sagan, 1991; Hill, 1992; Simoneit, 1995**). La

energía térmica necesaria para ser transformada a energía libre ha estado disponible desde la formación de la Tierra (**Holm y Andersson, 2005; Colín-García et al., 2016**).

La interacción de la energía con las superficies minerales depende del tipo de energía y las propiedades intrínsecas de los minerales (su contenido de impurezas, la estructura cristalina, entre otros factores) (**Sodupe et al., 2011; Cleaves II et al., 2012**).

### *Radiación ionizante en los sistemas hidrotermales*

La síntesis orgánica en las condiciones de manantiales hidrotermales es particularmente importante debido a que se lleva a cabo a altas presiones y temperaturas (**Wächtershäuser, 2000**). Esto es un aspecto central en este proyecto; sin embargo, además de la energía térmica, conspicua en los sistemas hidrotermales, se ha propuesto que el decaimiento de elementos radiactivos representa una fuente de energía importante en los océanos primitivos (**Corliss et al., 1981; Khachay et al, 2018**).

La radiación es un tipo de energía de gran importancia, generado por el decaimiento de isótopos como  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  y  $^{235}\text{U}$ , siendo el  $^{40}\text{K}$  el isótopo radiactivo más abundante en los océanos primitivos, además de la presencia de radioisótopos contenidos en los minerales, fuente constante de radiación (**Ponnampertuma et al., 1963; Mosqueira et al., 1996; Colín-García, 1999**). Por ello, consideramos que la radiación ionizante representaba en la Tierra Primitiva no sólo una fuente de energía abundante y eficiente, además, ésta cumple con algunas características que la hace un buen promotor de síntesis de moléculas orgánicas en ambientes acuosos (**Negrón-Mendoza et al., 1980; Dartnell, 2011**). La radiación, en el agua, produce reacciones, cuyos productos se difunden fácilmente y pueden reaccionar con las otras moléculas o elementos que encuentran a su paso, como los radicales libres. Este mecanismo representa una fuente importante de nuevos productos (**Draganić y Draganić, 1971; Le Caër, 2011**).

La energía ionizante era más abundante de lo que es en la actualidad; se ha calculado de  $3 \times 10^{18}$  J/año en una profundidad de 1 km de energía eficaz hace 4,000 Ma (**Garzón y Garzón, 2001**). No en todos los casos la radiación es la responsable directa de la síntesis de moléculas de importancia prebiótica; sin embargo, las simulaciones han demostrado que la energía ionizante tiene gran relevancia en las reacciones prebióticas (**Negrón-Mendoza, 1980**).

Todas las fuentes de energía presentes en los sistemas hidrotermales son importantes. En este trabajo haremos hincapié en la energía térmica y la radiación con el objetivo de entender el comportamiento de dos moléculas consideradas prebióticas (ácidos fórmico y acético) en un ambiente hidrotermal.

## **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

La irradiación se llevó a cabo en la fuente de radiación gamma de cobalto-60 (Gammabeam 651-PT;), localizada en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. Se prepararon dos series experimentales. La primera constó de mezclas homogéneas, es decir, disoluciones de cada compuesto orgánico; se irradiaron 2 mL por muestra en tubos de vidrio con tapa de rosca. La segunda serie consistió en suspensiones, que contenían una fase acuosa (disolución del compuesto orgánico) y una fase sólida (mineral) en proporción 5:1 (2 mL de disolución por 400 mg de mineral). Las dosis a las que se irradió fueron 5, 20, 40, 68, 95, 120, 150 y 185 kGy. El tamaño de partícula de los minerales utilizados fue  $< 120 \mu\text{m}$ . Todos los experimentos se realizaron en ausencia de oxígeno, el cual se desplazó burbujeando con argón la muestra durante 15 minutos.

### *Preparación de material y reactivos*

Como se mencionó en el Capítulo II, todo el material de vidrio utilizado para los experimentos se lavó con una técnica especial de limpieza. Las concentraciones utilizadas se determinaron de acuerdo con el límite de detección de la técnica analítica usada para cada molécula; es decir  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  para el ácido fórmico y  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  para el acético.



### *Análisis de muestras*

El pH de todas las muestras fue monitoreado antes y después de cada experimento con un potenciómetro Orión® Versa Star Pro® de la marca Thermo Fisher Scientific, EE. UU. Electrodo Orión® 8102BNUWP – Ross Ultra Combination pH, y con papel pH (Whatman, Sigma-Aldrich®, EE.UU.). Para las muestras heterogéneas (disolución orgánica con mineral), se registró el pH antes y después de poner en contacto la disolución acuosa con la fase mineral.

Las muestras se analizaron con cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS, high performance liquid chromatography, por sus siglas en inglés). Se utilizó un cromatógrafo de la marca Waters®, acoplado a un sistema de detección de masas con cuadrupolo simple SQ-2 Waters® y un electro spray de ionización en modo negativo (ESI). El equipo cuenta con una bomba de la marca Waters® modelo 151®, la columna era una C-18 de la marca Waters®, 4.6 x 75 mm, con partículas esféricas de 35 µm. El volumen que analizó por muestra fue de 20 µL. Los productos identificados por cromatografía se siguieron por su ion molecular. Los análisis se realizaron en el Lab. de Evolución Química, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Las condiciones de trabajo para el análisis del ácido acético fueron ajustadas por capilaridad con 1.73 kV y cono de 21 V, a una temperatura de 350 °C. Un flujo de gas de solvatación de 650 L/h. La fase móvil utilizada fue agua (pH 7) grado HPLC-MS, en una elución isocrática al 100 % con flujo de 0.3 mL/min.

Para el ácido fórmico, las condiciones de trabajo fueron ajustadas por capilaridad con 1.58 kV y cono de 19 V, a una temperatura de 350 °C. Con flujo de 650 L/h del gas de solvatación. Como fase móvil se utilizó una mezcla 50:50 de metanol HPLC-MS y agua HPLC-MS (pH 7), en elución isocrática, con un flujo de 0.3 mL/min.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Ácido fórmico

A medida que la dosis aumentaba, el ácido fórmico se descompuso en los dos tipos de muestras (con o sin mineral). Sin embargo, en los experimentos con olivino, a partir de los 150 kGy se observó una descomposición total del orgánico, mientras que en las muestras sin mineral se identificó 4% del ácido aún a 185 kGy (la dosis máxima utilizada), lo que nos indica que la presencia del mineral aceleró la descomposición (Fig. 30). Los resultados indican que el ácido fórmico es muy sensible ante la radiación gamma.

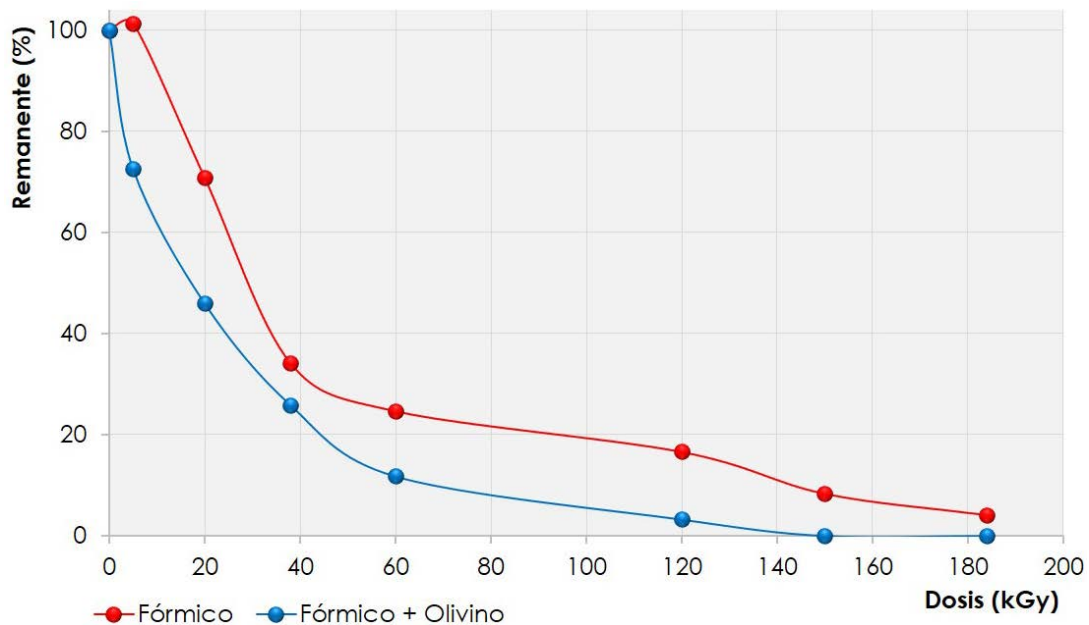
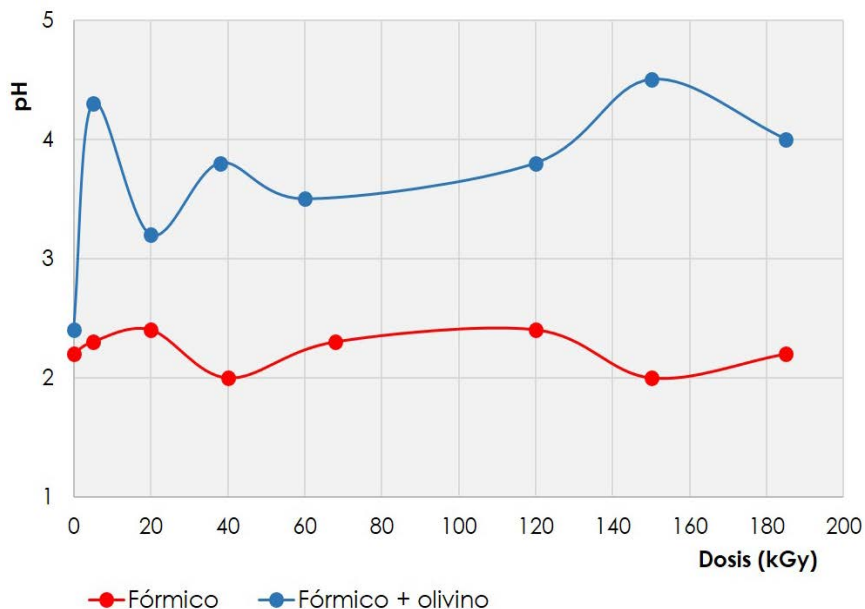


Figura 30. Remanente de ácido fórmico en función de la dosis de radiación gamma hasta los 185 kGy. Mezclas homogéneas (línea roja), mezclas heterogéneas (línea azul).

### Variación de pH

Los cambios de pH a lo largo del experimento nos dan indicio de los cambios que pueden presentar las moléculas y la disposición que tienen para formar nuevos compuestos.

En las muestras homogéneas (sin olivino), se registraron ligeros aumentos con respecto al pH inicial (pH 2.2 → 2.4), durante todo el experimento; finalmente a los 185 kGy (dosis más alta utilizada) el pH regresó al inicial 2.2. Por otro lado, en las muestras con mineral, el pH aumentó de 2.4 → 4.3 a los 5 kGy; posteriormente, se mantuvo en el intervalo de pH 3.2 a 3.8 entre los 20 – 120 kGy. Por último, en las dosis de 150 y 185 kGy, aumentó a pH 4.5 y 4 respectivamente. (Fig. 31).



*Figura 31.* Variación de pH en los experimentos de radiólisis del ácido fórmico en relación con el incremento de dosis de radiación gamma.

La presencia del mineral basifica el medio, posiblemente por la liberación de cationes (Mg y Fe al medio).

## Productos de descomposición

Los ácidos, oxálico y tartrónico fueron identificados y cuantificados, derivados de la radiólisis del ácido fórmico (Fig. 32). Las concentraciones de estos ácidos carboxílicos fueron mayores en las muestras sin mineral (Tabla 5).

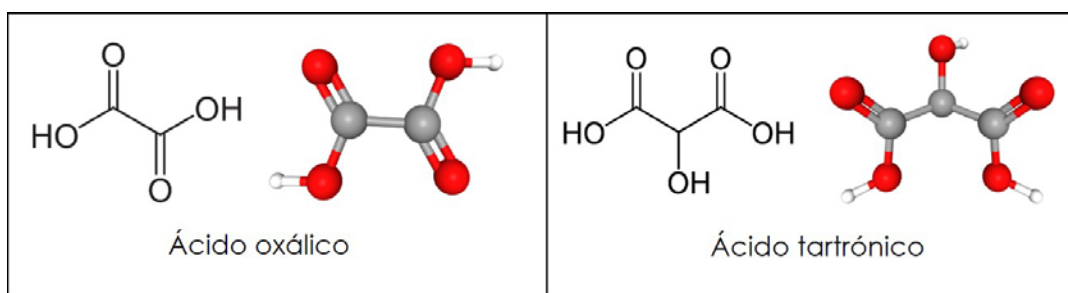
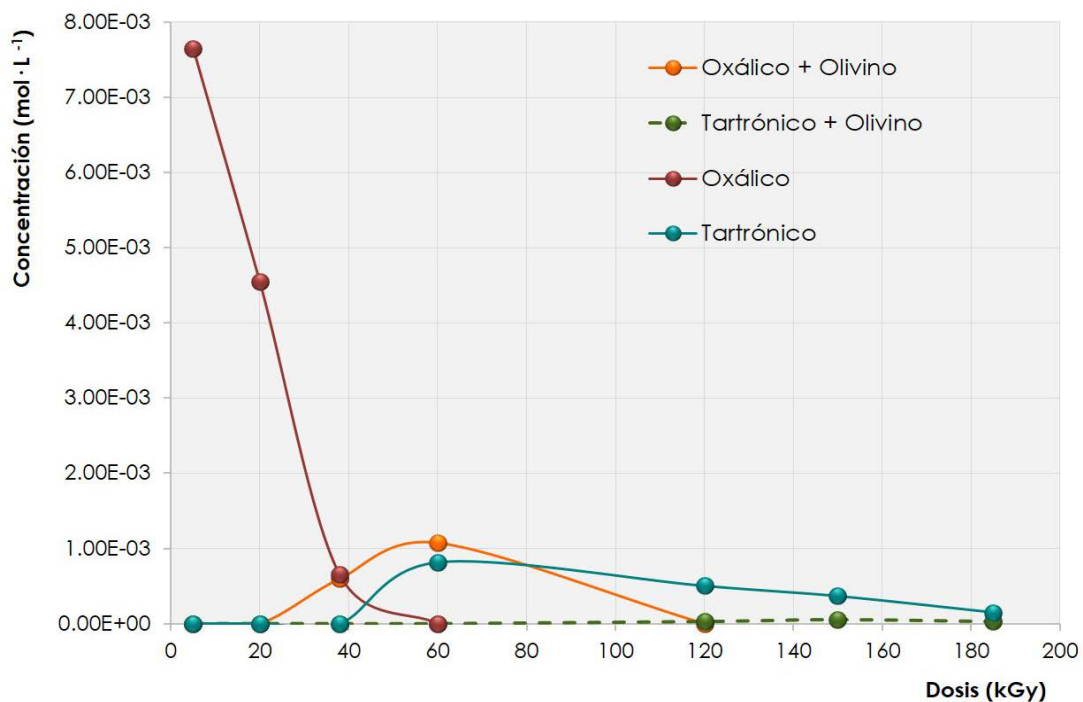


Figura 32. Formación de productos en función de la dosis de radiación al ácido fórmico (arriba). Estructuras químicas de los ácidos carboxílicos formados por la radiólisis del ácido fórmico.

El ácido oxálico presentó una concentración de  $7.6 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{L}^{-1}$  a 5 kGy en las muestras homogéneas, la máxima registrada para los dos tipos de muestras. Mientras que el ácido tartrónico fue apenas identificable en los experimentos con mineral ( $5.2 \times 10^{-5} \text{ M m}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Tabla 5).

Tabla 3. Concentraciones ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de los ácidos carboxílicos formados por la radiólisis del ácido fórmico con y sin mineral.

Dosis (kGy)	Muestras sin olivino		Muestras con olivino	
	<i>Oxálico</i>	<i>Tartrónico</i>	<i>Oxálico</i>	<i>Tartrónico</i>
0	-	-	-	-
5	$7.649 \times 10^{-3}$	$1.154 \times 10^{-4}$	-	-
20	$4.548 \times 10^{-3}$	$3.619 \times 10^{-4}$	-	-
40	$6.493 \times 10^{-4}$	$5.989 \times 10^{-4}$	$5.973 \times 10^{-4}$	-
68	-	$3.432 \times 10^{-5}$	$1.076 \times 10^{-3}$	-
120	-	$1.558 \times 10^{-5}$	-	$2.858 \times 10^{-5}$
150	-	-	-	$5.286 \times 10^{-5}$
185	-	-	-	$2.799 \times 10^{-5}$

La presencia de oxalato en contacto con el olivino, afectan la solubilidad del magnesio contenido en el mineral (**Olsen, 2007**) A mayor concentración de oxalato (sal del ácido oxálico) y pH ácido, hay mayor solubilidad del magnesio A medida que un  $\text{H}^+$  se acerca a un oxígeno de la superficie del olivino, el oxalato se acerca al átomo de magnesio. Así, por transferencia de cargas se forman los enlaces Mg-O para formar OH y oxalato de magnesio (**Olsen, 2007**).

## *Ácido acético*

En términos generales, el ácido acético se descompone ante la radiación gamma, como se ha mostrado en trabajos previos (**Garrison *et al.*, 1953; Josimović y Draganić, 1973; Negrón-Mendoza, 1980, 1990; González-López, 2016**). Sin embargo, la energía ionizante también es promotora de la formación de otros ácidos carboxílicos como consecuencia de reacciones como: la descarboxilación, dimerización, abstracción e isomerización del ácido acético (**Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1976; Negrón-Mendoza, 1980; Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1982; Navarro-González *et al.*, 1990**), tal como se observó en esta investigación.

La descomposición del ácido acético (Fig. 33) fue en aumento conforme la dosis de radiación iba incrementándose, con y sin la presencia de olivino. En el caso de los experimentos sin el mineral, el ácido se descompuso rápidamente en los primeros 40 kGy; y casi por completo a los 185 kGy (< 1%). Por otro lado, a esa misma dosis (185 kGy) se detectó el 10% del ácido en presencia de olivino; en contraste con las muestras que contenían el mineral, que mostraron mayor resistencia a la descomposición. Los resultados sugieren que la presencia de la superficie sólida provee algún mecanismo de protección a la molécula; esto es lo opuesto a lo que propusieron **Navarro-González *et al.*, (1990)** con la radiólisis del ácido acético en presencia de montmorillonita de sodio, estos autores demostraron un aumento en la descomposición del ácido, y la consecuente disminución en la formación de ácidos policarboxílicos.

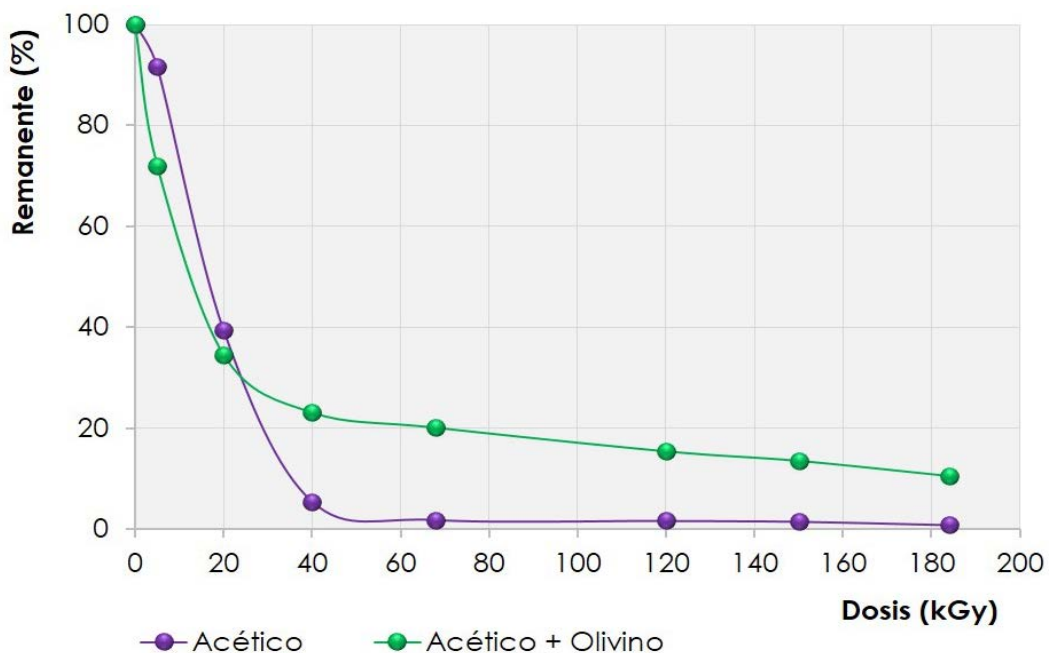
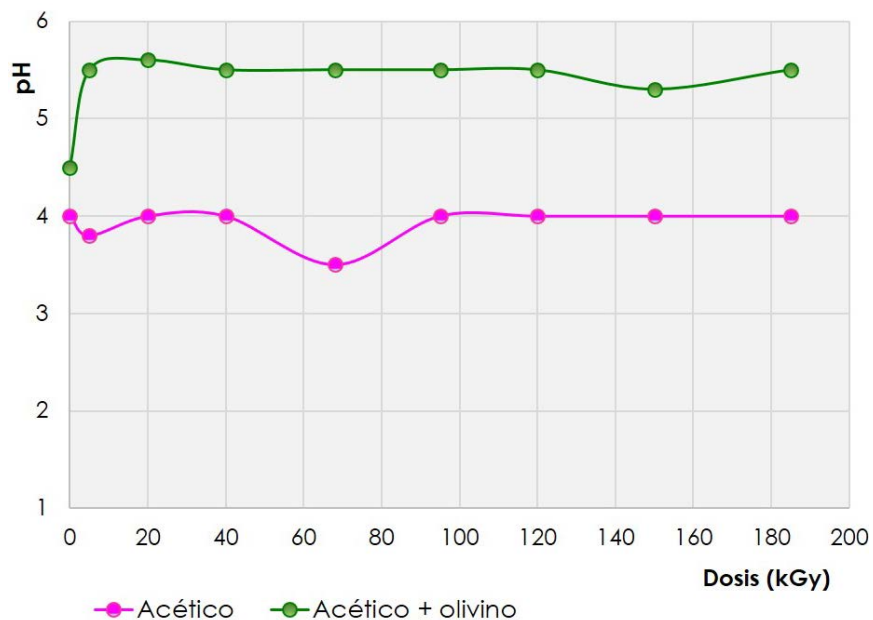


Figura 33. Ácido acético remanente producto de la radiólisis disoluciones homogéneas de ácido acético (línea morada) y heterogéneas (línea verde).

### Variaciones de pH

En la radiólisis del ácido acético, en disoluciones homogéneas (sin olivino), se registró una ligera disminución con respecto al pH inicial (pH 4  $\rightarrow$  3.8) a 5 kGy, y otra a los 68 kGy (pH 4  $\rightarrow$  3.5). En los últimos cuatro puntos de radiación se mantuvo en pH 4, como se aprecia en la Figura 34. En cuanto a las muestras heterogéneas (con mineral), a partir de los 5 kGy aumentó el pH de 4.5  $\rightarrow$  5.5 y así se mantuvo durante el resto del experimento, con excepción de una ligera disminución a 150 kGy, de pH 5.5  $\rightarrow$  5.2 (Fig. 34).



*Figura 34.* Variación de pH en los experimentos de radiólisis del ácido acético en relación al incremento de dosis de radiación gamma.

De acuerdo con los valores de pH que se registraron para la serie de muestras homogéneas (entre pH 3 y 4) la molécula de ácido acético se encuentra mayoritariamente sin disociar, sólo una pequeña fracción está cargada negativamente (Fig. 35). Mientras que en el intervalo de pH 4.5 a 5.5 (pH de las muestras heterogéneas), el ácido acético se encuentra ~50% sin disociar y ~50% disociado (acetato), ya que su  $pK_a = 4.8$ , como se ilustra en la Figura 35.



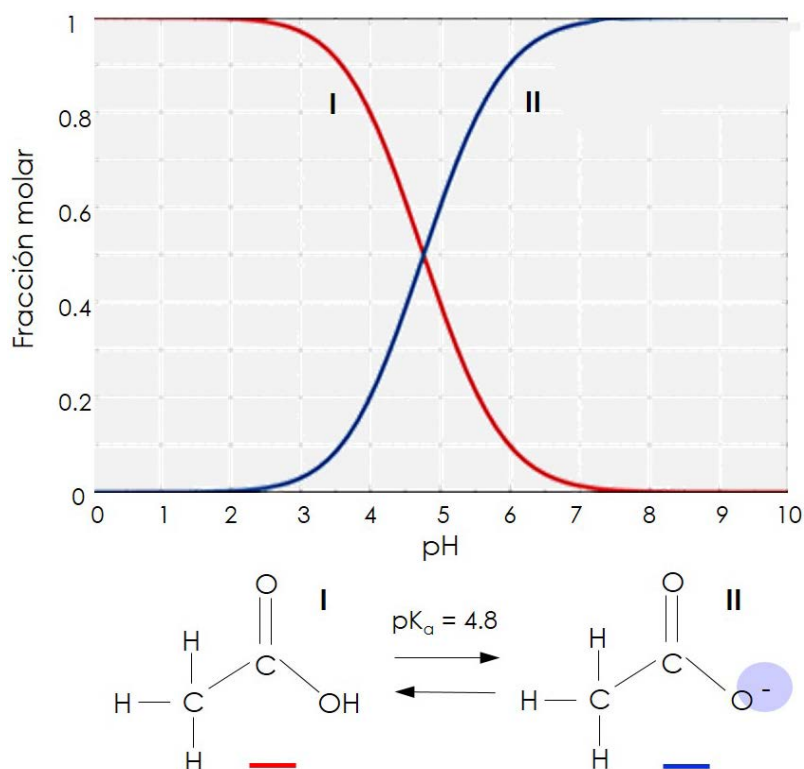


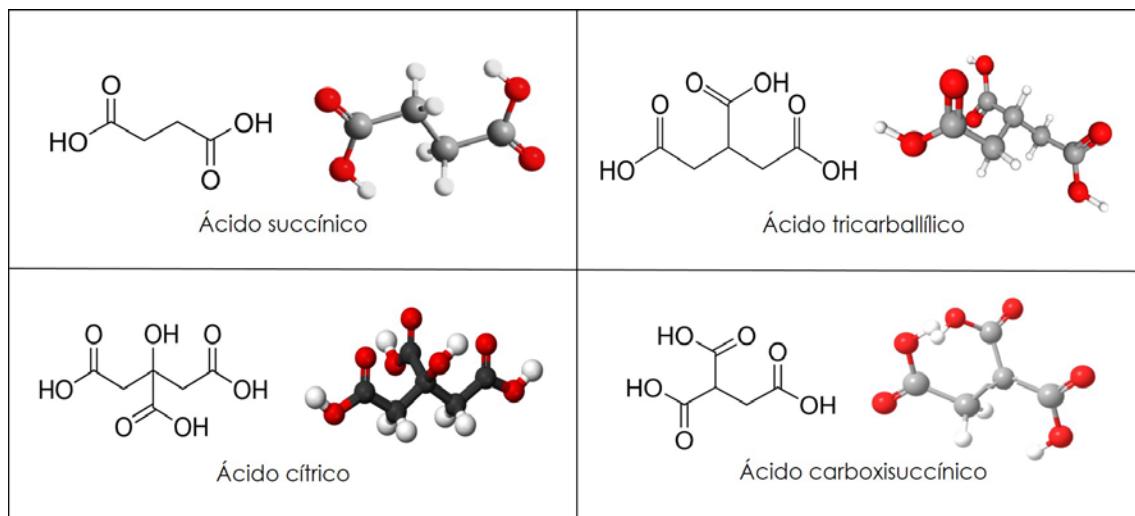
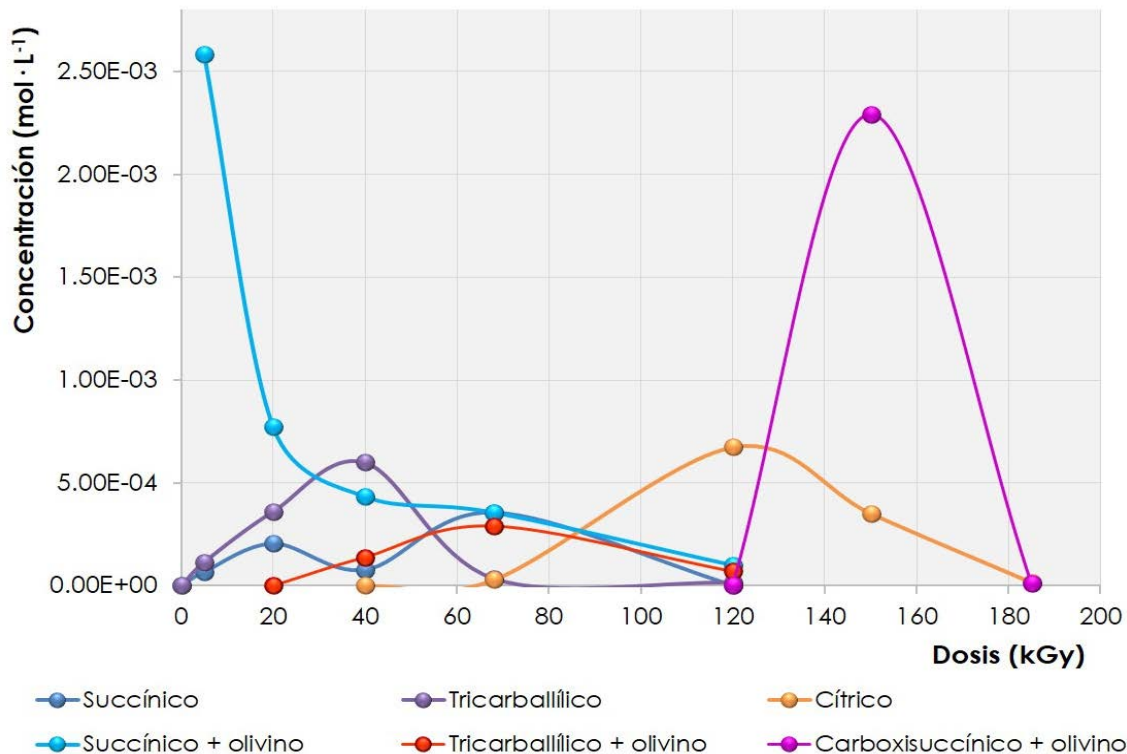
Figura 35. Diagrama de distribución de especies del ácido acético. Especie I. Ácido acético (línea roja). Especie II. Ácido acético disociado (acetato) (línea azul) (Modificado de **Tilgner et al., 2021**).

### *Productos de descomposición*

En este trabajo se encontraron los ácidos: succínico, tricarbálico, cítrico y carboxisuccínico en concentraciones máximas de  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (Tabla 4). De acuerdo a lo observado, en las muestras sin mineral, en primer lugar se formó ácido succínico, alcanzando la concentración más alta a los 20 kGy ( $2.045 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), la formación de ácido tricarbálico presentó una concentración más alta que el ácido succínico ( $5.989 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) y finalmente ácido cítrico se observó a partir de los 68 kGy, siendo su concentración más alta  $6.741 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  a los 120 kGy. Por otro lado, los productos con las mayores concentraciones fueron identificados en los experimentos con olivino; la primera molécula identificada fue el ácido succínico en alta concentración ( $2.59 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), formado en las muestras irradiadas con 5 kGy, posteriormente el ácido tricarbálico en una concentración de  $2.91 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en las muestras irradiadas con 68 kGy, y por último el ácido carboxisuccínico se observó en una

concentración de  $2.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en las muestras irradiadas a 150 kGy. El gráfico con la dinámica de formación de los ácidos carboxílicos y sus estructuras químicas se muestra en la Figura 36. Las concentraciones de cada producto identificado por cada experimento de la radiólisis del ácido acético se presentan en la tabla 4. Los resultados coinciden con otros estudios en los que, los principales productos que han sido identificados por la radiólisis del ácido acético son los ácidos, succínico, malónico, tricarbálico, cítrico, isocítrico, beta hidroxil-betametilglutárico y aconítico (Neta *et al.*, 1969; Josimović y Draganić, 1973; Navarro-González *et al.*, 1990; Criquet y Leitner, 2011). Si bien, este trabajo no se identificaron todos los ácidos mencionados anteriormente.

Se sabe por estudios de Negrón-Mendoza y Navarro-González (1990) que el principal producto de la radiólisis del ácido acético es el acetaldehído. No obstante, en este estudios no fue cuantificado ya que nos interesaba detectar la formación de otros ácidos carboxílicos.



*Figura 36.* (Arriba) Producción dinámica de las moléculas resultantes de la radiólisis de disoluciones de ácido acético en función de la dosis. Los ácidos carboxílicos con las líneas, azul, morado y amarillo, corresponden a los productos, resultado de radiólisis de muestras sin mineral; mientras que las líneas, turquesa, rojo y fucsia, representan a los ácidos producidos por la radiólisis de las muestras con olivino. (Abajo) Estructuras químicas de los ácidos carboxílicos formados por la radiólisis del ácido acético

Tabla 4. Concentraciones ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de los ácidos carboxílicos formados por la radiólisis del ácido acético con y sin mineral.

Dosis (kGy)	Muestras sin olivino			Muestras con olivino		
	<i>Succínico</i>	<i>Tricarballílico</i>	<i>Cítrico</i>	<i>Succínico</i>	<i>Tricarballílico</i>	<i>Carboxisuccínico</i>
0	-	-	-	-	-	-
5	$6.62 \times 10^{-5}$	$1.15 \times 10^{-4}$	-	$2.59 \times 10^{-3}$	-	-
20	$2.04 \times 10^{-4}$	$3.62 \times 10^{-4}$	-	$7.73 \times 10^{-4}$	-	-
40	$7.66 \times 10^{-5}$	$5.99 \times 10^{-4}$	-	$4.35 \times 10^{-4}$	$1.38 \times 10^{-4}$	-
68	-	$3.43 \times 10^{-5}$	$3.01 \times 10^{-5}$	$3.57 \times 10^{-4}$	$2.91 \times 10^{-4}$	-
120	-	$1.56 \times 10^{-5}$	$6.74 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$7.04 \times 10^{-4}$	-
150	-	-	$3.52 \times 10^{-4}$	-	-	$2.29 \times 10^{-3}$
185	-	-	$1.62 \times 10^{-5}$	-	-	$1.12 \times 10^{-5}$

La interacción entre la radiación y el ácido acético, así como la formación de los ácidos carboxílicos producidos por su descomposición han sido estudiadas (**Burr, 1957; Neta et al., 1969; Lukáč et al., 1972; Josimović y Draganić, 1973; Josimovic et al., 1976**). Los ácidos carboxílicos que se identificaron en este trabajo (succínico, tricarbálico, cítrico y carboxisuccínico), son compuestos orgánicos involucrados en una de las vías metabólicas más importantes para los seres vivos, el ciclo de Krebs (o ciclo del ácido cítrico). Por lo tanto, son compuestos relevantes para entender la evolución de las moléculas orgánicas en la Tierra primitiva (**Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1976; Negrón, 1980; Gordeev et al., 2007**).

## *Mecanismos de reacción*

### *Ácido fórmico*

Como el ácido acético, su radiólisis se ha estudiado en diferentes ocasiones (**Adams y Hart, 1962; Neta et al., 1969; Ayscough et al., 1971; Josimovic y Draganić, 1973; Spinks y Woods, 1990**). Se ha demostrado que las disoluciones de ácido fórmico, con concentraciones del orden  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) irradiadas con rayos gamma, producen  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  como productos gaseosos únicos, y en rendimientos iguales (**Fricke et al., 1938**). En esta investigación, la formación de esos gases no se siguió, ya que los objetivos estuvieron enfocados en la formación de otros ácidos carboxílicos.

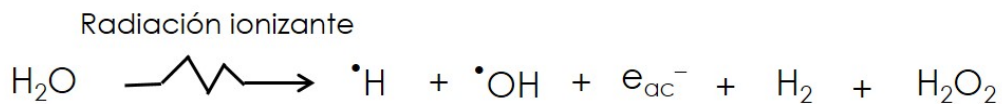
Está bien documentado que la ruta de descomposición preferida del ácido fórmico es por descarboxilación, y el  $\text{H}_2$  es el principal producto de reacción (**Fricke et al., 1938; Buxton y Sellers, 1973**). La identificación de productos es complicada, por la reactividad de las moléculas formadas. La radiólisis de ácido fórmico produce formaldehído (**López-Islas et al., 2018**), ácido oxálico, glioxal y ácido glioxílico (oxoacético) (**Garrison et al., 1956**).

A continuación, se presenta el posible mecanismo de reacción que explica la formación de los productos identificados en esta investigación.

Para explicar el mecanismo de reacción debemos considerar la formación de las especies reactivas, a partir de la radiólisis del agua. El componente principal de una disolución acuosa es el agua, por lo que la radiación interactúa principalmente con las moléculas de este solvente. Las especies formadas por la radiólisis del agua (Reacción 1) juegan un papel decisivo en la descomposición de los ácidos carboxílicos y sus productos (**Negrón-Mendoza, 1980; Ferradini y Jay-Gerin, 2000**). La radiólisis del agua genera dos especies diferentes: moléculas ( $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y radicales ( $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $e_{ac}^{-15}$ ) (Reacción 5); estos últimos interactúan con las moléculas a través de reacciones de descomposición, abstracción, dimerización, desprotonación, isomerización y oligomerización y son las principales responsable en la formación de productos (**Navarro-González et al., 1990**).

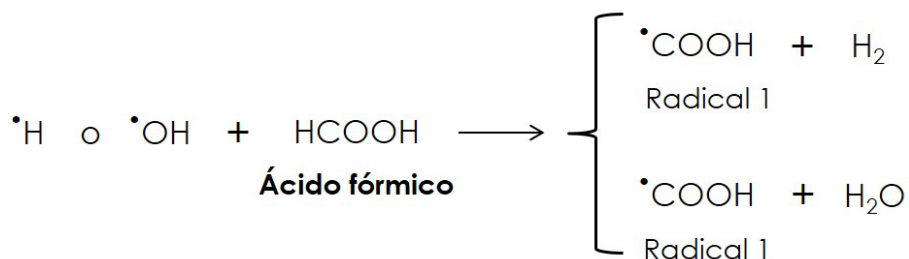
---

<sup>15</sup> Electrón acuoso.



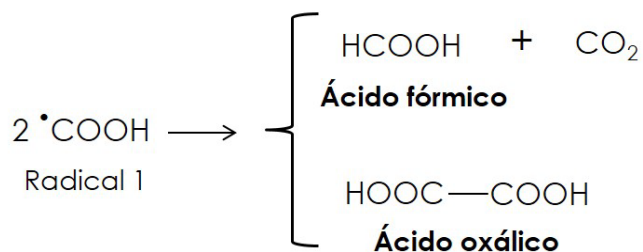
*Reacción 5. Radiólisis del agua.*

Una de las primeras interacciones en la radiólisis del ácido fórmico ocurre entre los radicales  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{OH}$  y el ácido reaccionando por abstracción (Hart, 1951; 1952; 1954a; 1954b), dando como resultado el radical  $\cdot\text{COOH}$  (Radical 1), como se observa en la reacción 6.



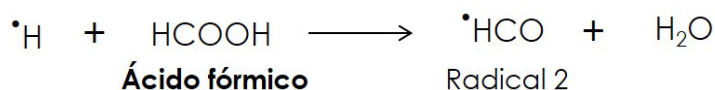
*Reacción 6. Reacción de abstracción y formación del radical 1*

El  $\cdot\text{COOH}$  es fundamental para la formación de algunos de los productos identificados, tal es el caso del ácido oxálico, el cual es producto de la reacción de dimerización de este radical (Reacción 7).



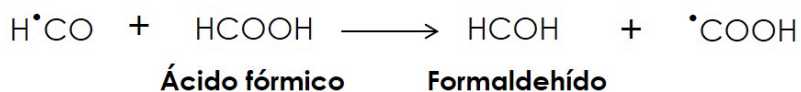
*Reacción 7. Dimerización del ácido fórmico*

El radical  $\cdot\text{H}$  también pueden reaccionar con el ácido fórmico y en consecuencia formar el radical  $\cdot\text{HCO}$  y agua molecular (Reacción 8).



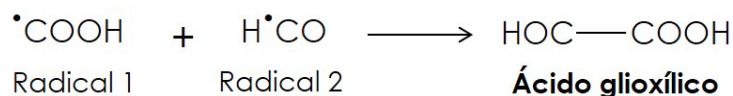
*Reacción 8. Formación del radical 2*

El radical  $\bullet\text{HCO}$  es importante, además, ya que determina la producción de formaldehído y ácido glioxílico (Juppe *et al.*, 1968; Spinks y Woods, 1990). El radical  $\bullet\text{HCO}$  reacciona con ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), y conduce a la formación de formaldehído y otro radical ( $\bullet\text{COOH}$ ), como se puede ver en la Reacción 9.



*Reacción 9. Producción de formaldehído*

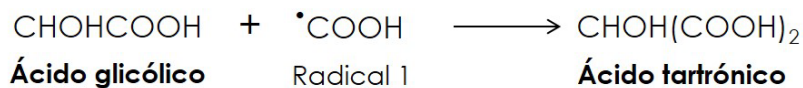
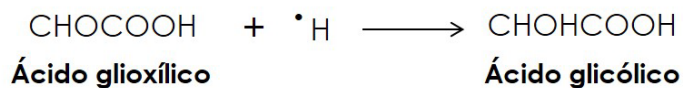
Este radical ( $\bullet\text{COOH}$ ) y el  $\bullet\text{HCO}$  reaccionan formando ácido glioxílico (Reacción 10).



*Reacción 10. Producción de ácido glioxílico*

Aunque el formaldehído es una molécula muy volátil (Atkins y de Paula, 2008) su formación fue observada por HPLC (por co-inyección), lamentablemente no pudo ser cuantificado. Se ha demostrado que el ácido fórmico se puede regenerar a partir del formaldehído, un intermediario altamente reactivo (Smithies y Hart, 1960; López-Islas *et al.*, 2018).

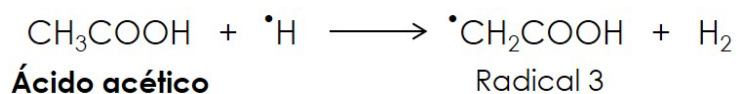
Una vez que se forma el ácido glioxílico (Reacción 6), puede reaccionar con  $\bullet\text{H}$  y formar ácido glicólico. Éste último, luego de reaccionar con el Radical 1, produce ácido tartrónico (Reacción 11).



*Reacción 11. Producción de los ácidos glicólico y tartrónico*

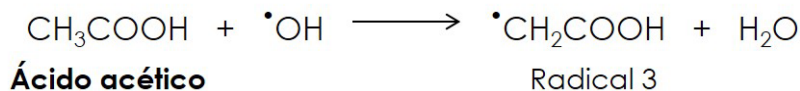
## Ácido acético

El mecanismo de reacción de la radiólisis del ácido acético, propuesto en otras investigaciones (Josimović *et al.*, 1976; Negrón-Mendoza, 1980; Navarro-González *et al.*, 1990; Spinks y Woods, 1990), explica la formación de los ácidos carboxílicos identificados en este trabajo. Los radicales  $\bullet\text{H}$ ,  $\bullet\text{OH}$  y  $e_{ac}^-$ , formados a partir de la radiólisis del agua, reaccionan con especies ácidas, como el ácido acético, para producir otras moléculas. Por ejemplo, la interacción del radical  $\bullet\text{H}$  con la molécula de ácido acético, a través de una reacción de abstracción, produce hidrógeno molecular y un radical ( $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ ) [Reacción 12].



*Reacción 12. Reacción de abstracción y formación del radical 3*

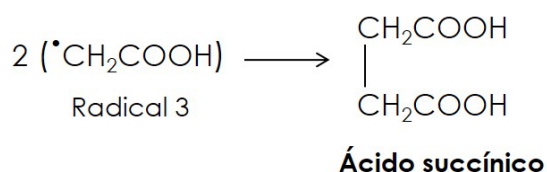
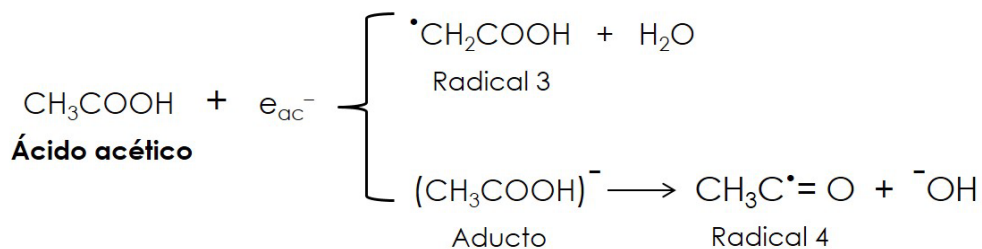
El radical  $\bullet\text{OH}$  también afecta a la molécula de ácido acético y forma una molécula de agua y el Radical 3 (Reacción 13).



*Reacción 13. Formación del radical 3 y una molécula de agua*

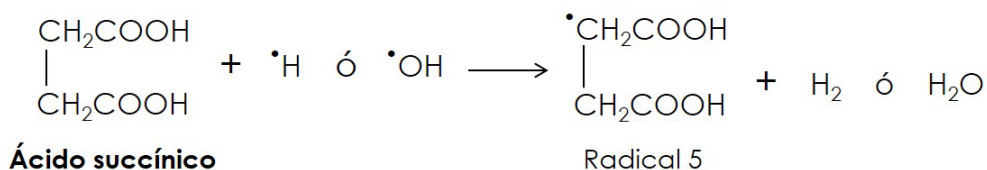
La formación de ácido succínico proviene de la reacción de dimerización entre dos radicales  $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$  (Reacción 14).





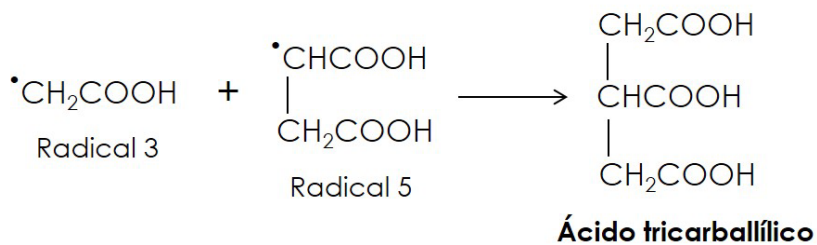
*Reacción 14. Dimerización del ácido acético*

El ácido succínico puede reaccionar con los radicales  $\bullet\text{H}$  o  $\bullet\text{OH}$  para formar el Radical 5, hidrógeno y agua (Reacción 15).



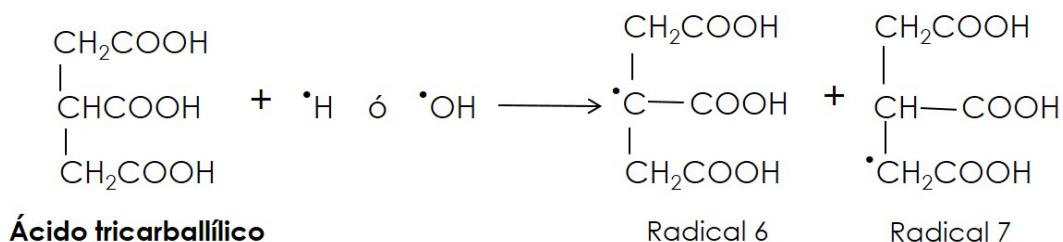
*Reacción 15. Formación del radical 5*

El ácido tribarballílico se puede formar cuando reacciona el Radical 3 con el Radical 5 (Reacción 16).



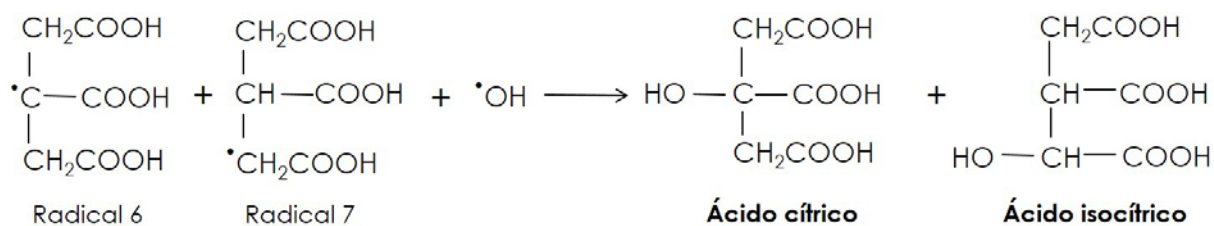
*Reacción 16. Formación de ácido tricarbballílico*

Cuando el ácido tricarbballílico reacciona con los radicales  $\bullet\text{H}$  u  $\bullet\text{OH}$ , se forman dos nuevos radicales, (Radical 6 y 7), como se observa en la Reacción 17.



*Reacción 17. Formación de los radicales 6 y 7*

Los ácidos cítrico e isocítrico, se forman de la interacción entre los radicales 6, 7 y  $\cdot\text{OH}$  (Reacción 18).



*Reacción 18. Formación de los ácidos cítrico e isocítrico*

La descarboxilación es una de las formas más comunes de descomponer a los ácidos carboxílicos (**Cruz-Castañeda et al., 2014; Cruz-Castañeda, 2019**). La descarboxilación del ácido acético conduce a la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ; aunque no fue posible cuantificar su formación en nuestros experimentos, se observaron burbujas de gas en las muestras, relacionadas probablemente con la producción de esos gases. La formación de  $\text{CO}_2$  podría explicar la formación del ácido carboxisuccínico.

**Criquet y Leitner (2011)** estudiaron la radiólisis de ácido acético a dosis variables hasta 5 kGy. Estos autores destacan que el pH tiene un efecto en la descomposición; a pH 4.5 la mayor degradación se observó debido a la constante de velocidad de la reacción entre los radicales acetato e hidroxilo. Curiosamente, en el sistema estudiado por **Criquet y Leitner (2011)** el ácido acético es atacado principalmente por el radical hidroxilo. Esta reacción podría producir ácido oxálico, que es extremadamente reactivo y difícil de detectar en tal sistema (**Carota et al., 2015; Botta et al., 2017**).

## *Efecto del mineral sobre la radiólisis de los ácidos orgánicos*

El olivino juega un papel fundamental en la radiólisis de los ácidos, fórmico y acético, aunque opuestos. La presencia del mineral afecta la descomposición de ambas moléculas, en el caso del ácido acético, la descomposición en presencia de olivino es menor que en las muestras irradiadas sin el mineral. Y en el caso del ácido fórmico, la descomposición se acelera en presencia del olivino.

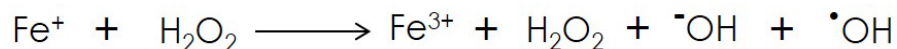
Cuando la radiación gamma (hasta 1 kGy) interactúa con el olivino, ocurre una serie de cambios en el mineral, algunos de ellos afectan el volumen de la *celda unitaria*<sup>16</sup>, tales como vibraciones de red y pequeñas deformaciones (Kądziołka-Gawel *et al.*, 2018). En estos experimentos, la dosis fue mucho mayor (hasta 185 kGy) que la utilizada en el trabajo de Kądziołka-Gawel y colaboradores (2018); en consecuencia, los efectos en el olivino, reportadas por tales autores, son posibles en este caso también. La irradiación continua también genera amorfización del olivino (Demyk *et al.*, 2001; Carrez *et al.*, 2002). Tales cambios son probablemente los responsables de la atenuación de la energía. Cuando la energía ionizante interactúa con el agua y los compuestos orgánicos, el mineral ya ha experimentado el efecto de la radiación, lo que explicaría parcialmente la reducción en la descomposición del ácido acético.

La ocurrencia de otros fenómenos también es posible en los sistemas estudiados, incluyendo las *reacciones Fenton*<sup>17</sup> y la formación de radicales en la superficie del silicato. Las reacciones Fenton ocurren cuando el hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) interactúan en disolución ácida produciendo hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) y el ion hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) (Barb *et al.* 1949, 1951a y 1951b en Pignatello *et al.*, 2006) [Reacción 19].

---

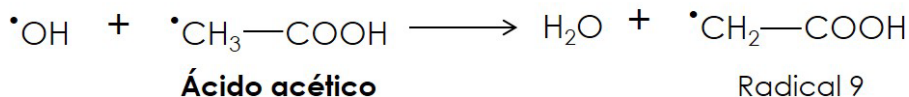
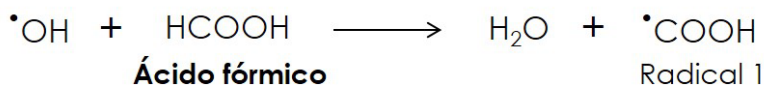
<sup>16</sup> Unidad divisible más pequeña de un mineral que posee la simetría y las propiedades del mineral. Ésta puede tener, desde un pequeño grupo de átomos (cuatro) hasta 1000, los cuales tienen una geometría fija entre sí. Los átomos están dispuestos en una "caja" con lados paralelos llamada celda unitaria que se repite mediante traslaciones simples para formar el cristal. (Smyth y Bish, 1988; <http://www.webmineral.com/help/CellDimensions.shtml#YrPd0EgYf4Y> (22-junio-2022)).

<sup>17</sup> Propuesta por el químico Henry J. H. Fenton en 1894, la reacción de Fenton (altamente oxidante) es un conjunto de procesos heterogéneos que explica como la combinación de sales de hierro y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) tienen un efecto catalítico en el cual se producen radicales altamente reactivos del hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) capaces de degradar sustancias orgánicas (Bautista *et al.*, 2008; Arroyave-Rojas *et al.*, 2009; Solís-López *et al.*, 2014).



*Reacción 19. Reacción de Fenton*

Las reacciones de Fenton podrían ocurrir en los sistemas estudiados, ya que el hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) se encuentra abundantemente en el olivino, y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  ya está formado por la radiólisis del agua. El radical  $\cdot\text{OH}$  podría reaccionar posteriormente con los compuestos orgánicos, como se mencionó anteriormente, a través de una reacción de abstracción de H. En el caso de los ácidos acético y fórmico, el H puede tomarse de los enlaces  $\cdot\text{OH}$  de ambos ácidos carboxílicos, o de los enlaces C-H del ácido acético (Reacción 16).

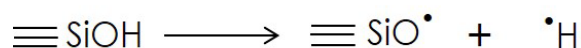


*Reacción 20. Formación del radical 9*

La reacción entre el radical hidroxilo y el ácido orgánico depende de la velocidad de reacción. La reacción entre el radical hidroxilo y el ácido fórmico es más rápida ( $k=1.6 \times 10^8 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a pH ácido, **Jolly et al., 1986**) que la velocidad de reacción con ácido acético ( $k=2,3 \times 10^7 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a pH 2; **Dorfman y Adams, 1973**), al menos en un orden de magnitud. A través de las reacciones de Fenton se producen más radicales  $\cdot\text{OH}$  en el medio, esta producción podría afectar la velocidad de la tasa de descomposición de los ácidos orgánicos. Si el mineral actúa como una fuente de radicales hidroxilo, además del agua, este podría explicar porque el ácido fórmico se descompone más rápido en presencia de olivino que de ácido acético.

Según **García-Guinea, y colaboradores. (2017)**, la radiación ionizante también induce la formación de grupos hidroxilo por disociación de la película de agua sobre el mineral. Los grupos hidroxilo se unen fácilmente a los metales en la superficie del mineral, y los cationes metálicos mejoran la humectabilidad de la superficie mineral. Esta interacción es importante, ya que el olivino es rico en metales como Mg, Fe y Si. En la muestra de olivino con la que se trabajó, también se encontró Cr, Ni y Mn, elementos que pudieron contribuir en gran medida a este comportamiento.

Probablemente no existe un mecanismo preciso para explicar el comportamiento del olivino ante la radiación ionizante. Sin embargo, hay estudios que describen tales procesos para otros silicatos. En el caso del gel de sílice, la ruptura homolítica de los enlaces de los grupos  $\text{OH}$  en la superficie, conducen a la formación de hidrógeno muy reactivo, estabilizado en la capa superficial (**Kazansky et al., 1961**). Este radical puede luego reaccionar con moléculas orgánicas (Reacción 21).



*Reacción 21. Rompimiento homolítico de la molécula de sílice*

El olivino como mineral anhidro no alberga hidrógeno en su estructura. No obstante, se ha demostrado que el hidrógeno ya está incorporado en el mineral (**Bai y Kohlstedt, 1992, 1993, Kohlstedt et al., 1996; Kohlstedt y Mackwell 1998, 1999**). El hidrógeno podría estar asociado con defectos en la red (es decir, oxígeno intersticial, vacantes de magnesio, **Bai y Kohlstedt, 1992, 1993**). En condiciones naturales se podría explicar la incorporación de hidrógeno en el olivino, debido a la presión, temperatura y el contenido de hierro (**Zhao et al., 2004**) ya que afectan la solubilidad del hidrógeno. Teniendo esto en cuenta, la producción del radical  $\bullet\text{H}$  del olivino bajo irradiación es muy posible.

La reacción entre el radical  $\bullet\text{H}$  y el ácido fórmico es más rápido ( $k=2,1 \times 10^6 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) que la misma reacción de abstracción con ácido acético ( $k=7,5 \times 10^4 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Esto indica que el ácido fórmico se descompone más con los radicales  $\bullet\text{OH}$  o  $\bullet\text{H}$ . Como ambos radicales están presentes en el sistema, las reacciones pueden ocurrir al mismo tiempo.

Una aportación importante en esta investigación es que el olivino afecta a los productos formados tanto en cantidad y tipo. **Brucato y colaboradores (2006)** encontraron que el olivino amorfo ( $\text{MgFeSiO}_4$ ) actúa como agente catalítico, conduce a la formación de algunos grupos funcionales (moléculas de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CN}^-$ ) y cambia la abundancia relativa de otros ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HNCO}$  y  $\text{CO}$ ) en experimentos de irradiación de formamida con protones de 200 keV. Los mismos autores sugieren que esto podría estar relacionado con el intercambio de carga debido a la presencia de hierro y magnesio en el olivino. En los experimentos que se muestran aquí, el olivino también actúa como catalizador selectivo en las reacciones químicas. En los experimentos con ácido acético, el olivino evita la formación de ácido cítrico, y promueve la

formación de ácido carboxisuccínico. En cuanto al ácido fórmico el efecto fue que las moléculas formadas (oxálico y tartrónico) se produjeron en bajas concentraciones (Tabla 5). En este caso, la descomposición de ácido fórmico fue mayor pero no se produjeron otros ácidos carboxílicos, probablemente porque la reacción de descarboxilación es dominante. Por lo tanto, podríamos decir que el olivino afecta la radiólisis de moléculas orgánicas y los productos formados.

## CONCLUSIONES

La radiación ionizante es una de las fuentes de energía más usada en investigaciones de química prebiótica. Su relevancia en la síntesis de moléculas orgánicas se demuestra en los resultados experimentales obtenidos. A pesar de que la radiación implicó la destrucción total (casi en todos los casos) de las moléculas, los radicales formados por la radiólisis del agua desencadenaron las reacciones necesarias para la formación de otras. Los ácidos carboxílicos formados como consecuencia de la radiólisis de los ácidos acético y fórmico, no sólo son de cadenas más largas de carbono, también son de importancia en ciclos metabólicos de organismos vivos actuales.

El papel del olivino en los modelos propuestos no es del todo claro. Sin embargo, la presencia de este silicato conlleva modificaciones tanto en la descomposición de los orgánicos como en la producción de nuevos ácidos, lo que puede ser consecuencia de la interacción de la radiación con el olivino.

El medio acuoso es clave en los sistemas irradiados, la formación de moléculas orgánicas depende en gran medida de la formación de las especies reactivas, formadas por la radiólisis del agua. Por lo que, los escenarios hidrotermales podrían ser ambientes clave, en los que pudo ocurrir la evolución química en la Tierra primitiva.

## REFERENCIAS

- Adams, G.E. & Hart, E. J. (1962). *Radiolysis and photolysis of aqueous formic acid. Carbon monoxide formation.* Journal of the American Chemical Society, 84, 3994-3999. <https://doi.org/10.1021/ja00880a003>
- Amend J. P., La Rowe D. E., McCollom T. M. & Shock E. L. (2013). *The energetics of organic synthesis inside and outside the cell.* Phil Trans R Soc B 368: 20120255. <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2012.0255>
- Arroyave Rojas, Joan Amir, Garcés Giraldo, Luis Fernando, & Mejía Trujillo, Julieta. (2009). *Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante Tartrazina.* Revista Lasallista de Investigación, 6(1), 27-34.
- Atkins P.W. & de Paula, P.W. (2008). *Atkins Physical Chemistry*, 8<sup>th</sup> edition, W. H. Freeman, New York : Oxford University Press, 881 pp.
- Ayscough, P.B., Mach, K., Oversby, J.P. & Roy, A.K. (1971). *Electron spin resonance studies of fundamental processes in radiation-and photo-chemistry, Part 6. The radiolysis of acetic acid:* Transactions of the Faraday Society, 67, 360-374.
- Bai, Q. & Kohlstedt, D.L. (1992). *Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle.* Nature, 357, 672–674. <https://doi.org/10.1038/357672a0>
- Bai, Q. & Kohlstedt, D.L. (1993). *Effects of chemical environment on the solubility and incorporation mechanism for hydrogen in olivine.* Physics and Chemistry Minerals, 19, 460–471. <https://doi.org/10.1007/BF00203186>
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A. & Rodriguez, J.J. (2008). *An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 83(10), 1323–1338. <https://doi:10.1002/jctb.1988>
- Benner, S. A., Kim, H.-J., Kim, M.-J. & Ricardo, A. (2010). *Planetary Organic Chemistry and the Origins of Biomolecules. Cold Spring Harbor. Perspectives in Biology*, 2(7), a003467–a003467. <https://doi:10.1101/cshperspect.a003467>
- Brucato, J.R., Strazzulla, G., Baratta, G.A., Rotundi, A. & Colangeli, L. (2006). *Cryogenic synthesis of molecules of astrobiological interest: Catalytic role of cosmic dust analogues.* Origins of Life and Evolution of Biosphere, 36, 451-457. <https://doi.org/10.1007/s11084-006-9050-5>
- Botta, L., Mattia Bizzarri, B., Piccinino, D., Fornaro, T., Robert Brucato, J., & Saladino, R. (2017). *Prebiotic synthesis of carboxylic acids, amino acids and nucleic acid bases from formamide under photochemical conditions.* The European Physical Journal Plus, 132(7). <https://doi.10.1140/epjp/i2017-11631-5>
- Burr, J. G. (1957). *A Comparison of the Radiolysis and Mass Spectrometry of Several Deuterated Ethanol.* Journal of the American Chemical Society, 79: 751-752. <https://doi.org/10.1021/ja01560a070>
- Buxton, G.V. & Sellers, R.M. (1973). *Acid dissociation constant of the carboxyl radical. Pulse radiolysis studies of aqueous solutions of formic acid and sodium formate.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 69(0), 555. <https://doi.10.1039/f19736900555>
- Dartnell, L. R. (2011). *Ionizing radiation and life.* Astrobiology vol. 11 no. 6, pp. 551-581. <https://doi.10.1089/ast.2010.0528>
- Deamer, D. & Weber. (2010). *Bioenergetics and Life's origins.* Cold Spring Harb Perspect Biol. 1-16 pp.
- Damer, B. & Deamer, D. (2020). *The Hot Spring Hypothesis for an Origin of Life.* Astrobiology. <https://doi:10.1089/ast.2019.2045>
- Draganić, I.G. & Draganić, Z.D. (1971). *Chapter two - Interaction of Ionizing Radiation with Water and the Origin of Short-Lived Species That Cause Chemical Changes in Irradiated Water;* In: *The Radiation Chemistry of Water.* Physical Chemistry 26, Elsevier, 23-46 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-221650-3.50006-6>
- Carota, E., Botta G., Rotelli, L., Di Mauro, E. & Saladino, R. (2015). *Current Advances in Prebiotic Chemistry Under Space Conditions.* Current Organic Chemistry 19(20), 1963–1979. <https://doi.org/10.2174/1385272819666150622175143>

- Carrez, P., Demyk, K., Cordier, P., Gengembre, L., Grimblot, J., D'Hendecourt, L., Jones, A.P. & Leroux, H. (2002). *Low-energy helium ion irradiation-induced amorphization and chemical changes in olivine: Insights for silicate dust evolution in the interstellar medium*. *Meteoritics and Planetary Science*, 37, 1599-1614. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2002.tb00814.x>
- Chyba, C. & Sagan, C. (1991). *Electrical energy sources for organic synthesis on the early earth*. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 21(1), 3–17. <https://doi:10.1007/bf018095093>
- Cleaves II J. H., Michalkova, S. A., Hill, F. C., Leszczynski, J., Sahai, N. & Hazen, R. (2012). *Mineral–organic interfacial processes: potential roles in the origins of life*. *Chemical Society Reviews*, 41(16), 5502. <https://doi:10.1039/c2cs35112a>
- Colín García, M. (1999). *Efectos de la presencia de la montmorillonita de sodio en la radiólisis del ácido succínico y sus posibles implicaciones en evolución química*. Tesis Licenciatura Biología. Facultad de Ciencias, UNAM.
- Colín-García, M., Heredia, B.A., Cordero, T.M.G. & Camprubí, C.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*. Vol. 68, No. 3, 599-620. <http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2016v68n3a13>
- Corlis, J.B., Baross, J.A. & Hoffman, S.E. (1981) *An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth*, *Oceanologica Acta* N° SP, 59-69. Special Issue. Open access version: <https://archimer.ifremer.fr/doc/00245/35661/>
- Criquet, J., & Karpel Vel Leitner, N. (2011). *Radiolysis of acetic acid aqueous solutions—Effect of pH and persulfate addition*. *Chemical Engineering Journal*, 174(2-3), 504–509. <https://doi:10.1016/j.cej.2011.07.079>
- Cruz-Castañeda, J., Negrón-Mendoza, A., Frías, D. *et al.* Chemical evolution studies: the radiolysis and thermal decomposition of malonic acid. *J Radioanal Nucl Chem* **304**, 219–225 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3711-z>
- Cruz-Castañeda, J.A. (2019). *Estabilidad de algunas bases nitrogenadas en un sistema que simula una ventila hidrotermal*. Universidad Nacional Autónoma de México. Posgrado en Ciencias Químicas, Tesis Doctoral, 97 pp.
- Demyk, K., Carrez, P., Leroux, H., Cordier, P., Jones, A.P., Borg, J., Quirico, E., Raynal, P.I. & d'Hendecourt, L. (2001). *Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low energy He+ irradiation*. *Astronomy and Astrophysics*, 368, L38-L41. <https://doi.org/10.1134/S1066362209010093>
- Dorfman, L.M. & Adams, G.E. (1973). *Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions*. (No. NSRDS-NBS-46). National Standard Reference Data System, 59 pp.
- Ferradini, C. & Jay-Gerin, J.-P. (2000). *The effect of pH on water radiolysis: A still open question — A minireview*. *Research on Chemical Intermediates*, 26(6), 549–565. <https://doi.org/10.1163/156856700X00525>
- Fricke, H., Hart E.J. & Smith, H.P. (1938). *Chemical Reactions of Organic Compounds with X-Ray Activated Water*. *Journal of Chemical Physics*. 6: 229-240.
- García-Guinea, J., Garrido, F., Lopez-Arce, P., Correcher, V. & de la Figuera, J. (2017). *Spectral green cathodoluminescence emission from surfaces of insulators with metal-hydroxyl bonds*. *Journal of Luminescence*, 190, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.039>
- Garrison, W.M., Haymond, H.R., Morrison, D.C., Weeks, B.M., & Gile-Melchert, J. (1953). *High Energy Helium Ion Irradiation of Aqueous Acetic Acid Solutions*1,2. *Journal of the American Chemical Society*, 75(10), 2459–2464. <https://doi:10.1021/ja01106a053>
- Garrison, W. M., Bennett, W., & Jayko, M. (1956). *Mechanism in the Radiolysis of Aqueous Formic Acid Solutions*. *The Journal of Chemical Physics*, 24(3), 631–632. <https://doi:10.1063/1.1742579>
- Garzón, L. & Garzón, M. L. (2001). *Radioactivity as a significant energy source in prebiotic synthesis*. *Origin of Life and Evolution of Biosphere*, 31:1-13. <https://doi.org/10.1023/A:1006664230212>
- González-López, L. A. (2016). *Estabilidad del ácido acético en condiciones de alta temperatura y dosis de radiación. Importancia en estudios de Química Prebiótica*. Tesis de Maestría en Ciencias de la Tierra, UNAM. 102 pp.



- Gordeev, A.V., Kosareva, I.M., Bykov, G.L. & Ershov, B. G. (2007). *Simulation of the radiation-chemical transformations of acetic acid in aqueous solutions*. High Energy Chemistry 41:233–238. <https://doi.org/10.1134/S0018143907040030>
- Hart, E.J. (1951). *Mechanism of the  $\gamma$ -Ray-Induced Oxidation of Formic Acid in Aqueous Solution*. Journal of American Chemical Society, 73, 68–73. <https://doi.org/10.1021/ja01145a026>
- Hart, E.J. (1952). *The Radical Pair Yield of Ionizing radiation in Aqueous Solutions of Formic Acid*. The Journal of Physical Chemistry, 56, 594. <https://doi.org/10.1021/j150497a009>
- Hart, E.J. (1954a).  *$\gamma$ -Ray-Induced Oxidation of Aqueous Formic Acid-Oxygen Solutions. Effect of Oxygen and Formic Acid Concentration*. Journal of the American Chemical Society, 76, 4312–4315. <https://doi.org/10.1021/ja01646a016>
- Hart, E.J. (1954b).  *$\gamma$ -Ray-Induced Oxidation of Aqueous Formic Acid-Oxygen Solutions. Effect of pH*. Journal of the American Chemical Society, 76, 4198–4201. <https://doi.org/10.1021/ja01645a056>
- Hill, R. D. (1992). *An efficient lightning energy source on the early earth*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 22(5), 277–285. <https://doi.org/10.1007/bf01810857>
- Holm, N. G., & Andersson, E. (2005). *Hydrothermal Simulation Experiments as a Tool for Studies of the Origin of Life on Earth and Other Terrestrial Planets: A Review*. Astrobiology, 5(4), 444–460. <https://doi.org/10.1089/ast.2005.5.444>
- Jolly, G.S., McKenney, D.J., Singleton, D.L., Paraskevopoulos, G. & Bossard, A.R. (1986). *Rates of hydroxyl radical reactions. Part 14. Rate constant and mechanism for the reaction of hydroxyl radical with formic acid*. The Journal of Physical Chemistry, 90(24), 6557–6562. <https://doi.org/10.1021/j100282a028>
- Josimović, L.J. & Draganić, I. (1973). *The radiolysis of acetic acid in aqueous solutions and acetic acid-water mixtures*. Int. J. Radiat. Phys. Chem. Vol. 5, 505–512.
- Josimović, L., Teplý, J. & Mičić, O.I. (1976). *Radiolysis of carboxylic compounds. Part 2. Radiolysis of liquid acetic acid*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 72, 285–289. <https://doi.org/10.1039/F19767200285>
- Juppe, G., Kolmar, H. & Fantechi, R. (1968). *High Dose Integrating Chemical Dosimeters. The radiolysis of aqueous sodium formate solutions*. European Atomic Energy–Euratom. Printed by Guyot, S. A. Brussels, 5–12.
- Kazansky, V.B., Pariisky, G.B. & Voevodsky, V.V. (1961). *Radiation-induced processes on the silica-gel surface*. Discussions of the Faraday Society, 31, 203–208. <https://doi.org/10.1039/DF9613100203>
- Kądziołka-Gaweł, M., Dulski, M., Kalinowski, L. & Wojtyniak, M. (2018). *The effect of gamma irradiation on the structural properties of olivine*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 317, 261–268. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5849-6>
- Khachay, Y., Hachay, O., & Antipin, A. (2018). *Dynamics of the Early Stage of Formation of the Earth's-Moon System*. Geophysics. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72641>
- Kohlstedt, D.L., Keppler, H. & Rubie, D.C. (1996). *Solubility of water in the a, b and c phases of (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 123, 345–357. <https://doi.org/10.1007/s004100050161>
- Kohlstedt, D.L. & Mackwell, S.J. (1998). *Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 207, 147–162. [https://doi.org/10.1524/zpch.1998.207.part\\_1\\_2.147](https://doi.org/10.1524/zpch.1998.207.part_1_2.147)
- Kohlstedt, D.L. & Mackwell, S.J. (1999). *Solubility and diffusion of 'water' in silicate*, In Wright K, Catlow R (eds), Microscopic properties and processes in minerals. Kluwer, Dordrecht, 539–559.
- Le Caër, S. (2011). *Water radiolysis: Influence of oxide surfaces on H<sub>2</sub> production under ionizing radiation*. Water, 3, pp. 235–253. <https://doi.org/10.3390/w3010235>
- López-Islas A., Colín-García M. & Negrón-Mendoza A. (2018). *Stability of aqueous formaldehyde under  $\gamma$  irradiation: prebiotic relevance*. International Journal of Astrobiology, 1–6. <https://doi.org/10.1017/S1473550418000368>

- Miller, S. L. (1993). *The Prebiotic Synthesis of Organic Compounds on the Early Earth*. Organic Geochemistry, 625–637. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2890-6\\_30](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2890-6_30)
- Mosqueira, F.G., Albarran, G. & Negrón-Mendoza, A. (1996). *A review of conditions affecting the radiolysis due to <sup>40</sup>K on nucleic acid bases and their derivatives adsorbed on clay minerals: Implications in prebiotic chemistry*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, Vol. 26, pp. 75-94. <https://doi.org/10.1007/BF01808161>
- Navarro-González, R., Negrón-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S. & Ponnampereuma, C. (1990). *Radiolysis of Aqueous Solutions of Acetic Acid in the Presence of Na-Montmorillonite*. Proceedings of the 9th International Clay Conference, Strasbourg 1989, Sciences Géologiques, Bulletins et Mémoires, 85, 55-65.
- Negrón-Mendoza, A. & Ponnampereuma, C. (1976). *Formation of biologically relevant carboxylic acids during the gamma irradiation of acetic acid*. Origins of Life, 7, 191-196. <https://doi.org/10.1007/BF00926937>
- Negrón-Mendoza, A. (1980). *Formación de ácidos policarboxílicos de importancia biológica inducida por radiación ionizante*. Tesis doctoral. Posgrado en Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM, 175 pp.
- Negrón-Mendoza, A., Graff, R.L. & Ponnampereuma, C. (1980). *γ-Irradiation of malic acid in aqueous solutions*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere 10, 335–341. <https://doi.org/10.1007/BF00928305>
- Negrón-Mendoza, A. & Ponnampereuma, C. (1982). *Prebiotic formation of higher molecular weight compounds from the photolysis of aqueous acetic acid*. Photochemistry and Photobiology, 36(5), 595–597. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1982.tb04421.x>
- Negrón-Mendoza, A., Navarro-González, R. (1990). *The γ-irradiation of aqueous acetic acid-clay suspensions*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 20, 377–387. <https://doi.org/10.1007/BF01808132>
- Neta, P., Simic, M. & Hayon, E. (1969). *Pulse radiolysis of aliphatic acids in aqueous solutions. I. Simple monocarboxylic acids*. The Journal of Physical Chemistry, 73, 4207-4213. <https://doi.org/10.1021/j100846a029>
- Olsen, A.A. (2007). *Forsterite dissolution kinetics: applications and implications for chemical weathering*. Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Geosciences. Blacksburg, Virginia.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E. & MacKay, A. (2006). *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36, 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Ponnampereuma, C., Lemmon, R.M., Mariner, R. & Calvin, M. (1963). *Formation of adenine by electron irradiation of methane, ammonia, and water*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 49(5), 737–740. <https://doi.org/10.1073/pnas.49.5.737>
- Ring, D. & Miller, S.L. (1984). *The spark discharge synthesis of amino acids from various hydrocarbons*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 15(1), 7–15. <https://doi.org/10.1007/bf01809389>
- Simoneit, B.R.T. (1995). *Evidence for organic synthesis in high temperature aqueous media — Facts and prognosis*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 25(1-3), 119–140. <https://doi.org/10.1007/bf01581578>
- Smithies, D. & Hart, E.J. (1960). *Radiation chemistry of aqueous formic acid solution. Effect of concentration*. Journal of the American Chemical Society, 82, 4775-4779. <https://doi.org/10.1021/ja01503a005>
- Smyth, J.R. & Bish, D.L. (1988). *Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals*. Allen and Unwin, Boston, 320 pp.
- Sodupe, M., Rimola, A., & Ugliengo, P. (2011). *Adsorción y polimerización de aminoácidos en superficies de minerales. Simulaciones computacionales de procesos prebióticos*. Anales de química, 107(2), 137-143.
- Solís-López, M., Durán-Moreno, A., Rigas, F., Morales, A.A., Navarrete, M., Ramírez-Zamora, R.M. (2014). *9 - Assessment of Copper Slag as a Sustainable Fenton-Type Photocatalyst for Water Disinfection on Water Reclamation and Sustainability* Editor: Satinder Ahuja. Elsevier, pp. 199-227. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411645-0.00009-2>

- Spinks, J.W.T. & Woods, R.J. (1990). *Introduction to radiation chemistry*, Third edition. John Wiley & Sons Inc, 314-322
- Tilgner, A., Schaefer, T., Alexander, B., Barth, M., Collett Jr., J.L., Fahey, K.M., Nenes, A., Pye, H.O.T., Herrmann, H. & McNeill, V. F. (2021). *Acidity and the multiphase chemistry of atmospheric aqueous particles and clouds*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 13483–13536, <https://doi.org/10.5194/acp-21-13483-2021>, 2021
- Wächtershäuser, G. (2000). *Life as we don't know it*. *Origin of life*. Volume 289. No. 5483, 1307-1308. <https://doi:10.1126/science.289.5483.1307>
- Zhao, Y., Ginsberg, S.B. & Kohlstedt, D.L. (2004). *Solubility of hydrogen in olivine: dependence on temperature and iron content*. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147, 155-161. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0524-4>

## CAPÍTULO CUARTO

### LA ENERGÍA TÉRMICA EN SIMULACIONES HIDROTERMALES. DESCOMPOSICIÓN DE LOS ÁCIDOS FÓRMICO Y ACÉTICO

#### INTRODUCCIÓN

##### *Energía térmica en los sistemas hidrotermales*

Después del impacto que formó a la Luna, se ha propuesto que en la Tierra imperaban temperaturas altas. Posteriormente, se dio una etapa de enfriamiento, hasta el punto en que el agua pudo permanecer en estado líquido; este proceso ocurrió en ~10 Ma (**Sleep, 2010; Heller et al, 2020**). Luego, se especula que, debido al impacto de asteroides en la Tierra, la temperatura se elevó hasta ~230 °C y después de esto ocurrió una disminución, alcanzado un promedio global de ~70 °C una vez iniciado el eón Hadeano (**Morse y Mackenzie, 1998**). Uno de los fenómenos que ha jugado un papel importante en la temperatura de la Tierra, es el *efecto invernadero*<sup>18</sup>, siendo el CO<sub>2</sub> una de las moléculas que contribuyen a elevar la temperatura (**Walker, 1985**).

La energía térmica afecta la velocidad a la que una reacción procede y se aproxima al equilibrio químico, pero no cambia la posición de equilibrio para favorecer alguno de los lados de la reacción

---

<sup>18</sup> Proceso que influye en el calentamiento de la superficie de la Tierra por acción de la radiación solar. Este ocurre cuando algunos de los gases atmosféricos, llamados gases invernadero (CO<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, vapor de agua, CH<sub>4</sub> y el O<sub>3</sub>), que se encuentran en la troposfera, aumentan su concentración alterando el equilibrio energético, formando una cubierta que evita la salida de la radiación y provoca que regrese a la superficie de la Tierra aumentando la temperatura (**Aguilar-Peris, 2003; Caballero et al, 2007; [http://uapas1.bunam.unam.mx/ciencias/cambio\\_climatico\\_global\\_y\\_efecto\\_invernadero/](http://uapas1.bunam.unam.mx/ciencias/cambio_climatico_global_y_efecto_invernadero/)** (4-julio-2022)).

(**Muller y Schulze-Makuch, 2006**). Sin embargo, ésta sí puede desplazar el equilibrio de una reacción si cambia la concentración de los reactivos, eliminando el disolvente o evaporando (volatilizando) un producto, de un lado de una reacción. Bajo estas condiciones, la síntesis neta de un polímero se vuelve favorable porque la concentración de monómero se incrementa y una vez que el disolvente se evapora, el calentamiento continuo favorece la polimerización eliminando el agua producida por las reacciones de condensación (**Simoneit, 1995**).

Los primeros investigadores interesados en la química prebiótica intentaron, con cierto éxito, producir reacciones de condensación al secar aminoácidos y nucleótidos a temperaturas elevadas (**Harada, 1984**). La energía térmica parece ser una fuente plausible de energía para impulsar las reacciones de condensación prebiótica (**Deamer y Weber, 2010**); ejemplo de ello son evidencias de reacciones de copolimerización térmica de aminoácidos (**Marshall, 1994; Fox, 1995**).

Debido a que los compuestos orgánicos estarían presentes como soluciones en bajas concentraciones, es esencial descubrir procesos mediante los cuales, tales compuestos podrían concentrarse y organizarse para participar en reacciones intermoleculares como la síntesis de polímeros (**Miller y Urey, 1959; Lazcano et al., 1983; Deamer, 2017**). Hay dos maneras claras en las que se pueden concentrar soluciones diluidas. La más simple es la acción de energía térmica para evaporar la solución sobre superficies minerales. Comprender la función termodinámica de la vida, puede darnos luz sobre su origen. (**Deamer y Weber, 2010; Michaelian, 2011**).

Los ambientes hidrotermales son el único ambiente geológico contemporáneo que puede ser llamado verdaderamente primitivo, ya que continúan siendo una fuente importante de gases y elementos disueltos para el océano moderno como lo fueron al océano en la época final del Hadeano (**Baross y Hoffman, 1985**). Además, estos sistemas reúnen características que pudieron haber favorecido la síntesis de compuestos orgánicos en la Tierra primitiva, pues en ellos convergen diversas variables geoquímicas y físicas necesarias para la evolución molecular (**Colín-García et al., 2019**) entre las que destaca ser una fuente de calor.

Las primeras propuestas propusieron a los sistemas hidrotermales submarinos como ambientes prebióticos. Sin embargo, es bien conocido que las temperaturas extremadamente altas y los valores de pH bajos que se encuentran en tales sistemas son condiciones en las que la mayoría

de los compuestos orgánicos son inestables (Miller y Urey, 1959; Johns *et al.*, 1962; White 1984). Fue hasta el año 2000, cuando se descubrió un segundo tipo de respiradero submarino, *Lost City* (Ciudad Perdida) un conjunto de sistemas hidrotermales, localizado en la dorsal oceánica atlántica, sus temperaturas suelen ser entre ~40–90 °C y el fluido que emana de ellos es alcalino (pH 9–11) (Kelley *et al.*, 2001; Martin y Russell, 2007; Matsuno e Imai, 2015).

A medida que se han descubierto diferentes tipos de sistemas hidrotermales, han surgido nuevos conocimientos, y con ellos, nuevas posibilidades para entender los procesos de evolución química en dichos ambientes.

En este capítulo se muestran experimentos que intentan aportar en el conocimiento de la química prebiótica, considerando las temperaturas en los ambientes hidrotermales y la importancia de los gradientes térmicos para la degradación de las moléculas orgánicas en la Tierra primitiva, en particular se explora el comportamiento de los ácidos fórmico y acético.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El proceso de calentamiento se llevó a cabo con un sistema que consiste en un matraz de bola con pozos en los que se colocan los tubos con las muestras (Fig. 38). El matraz contiene un disolvente con punto de ebullición cercano a la temperatura requerida, en este caso se utilizó tolueno para calentar a ~95 °C. La temperatura se mantuvo constante debido a que el matraz está conectado a un recirculador que va enfriando el disolvente cuando pasa a la fase gaseosa, de este modo la condensa y mantiene el flujo.

Se realizaron dos tipos de experimentos; el primero con las disoluciones homogéneas de cada ácido (fórmico y acético), en concentraciones de 0.3 mol • L<sup>-1</sup> para el fórmico y 0.01 para el acético. Para la segunda serie de experimentos se prepararon suspensiones (compuesto orgánico + mineral) en proporción 5:1 (3 mL de disolución por 600 mg de mineral). Se utilizaron tubos especiales adaptados al sistema de calentamiento (Fig. 37). Los tiempos de calentamiento fueron, 24, 48, 96 y 120 horas. El tamaño de partícula de los minerales utilizados fue < 120 µm. Todos los experimentos se realizaron en sistemas cerrados y en ausencia de oxígeno, el cual se desplazó burbujeando con argón durante 15 minutos cada muestra.

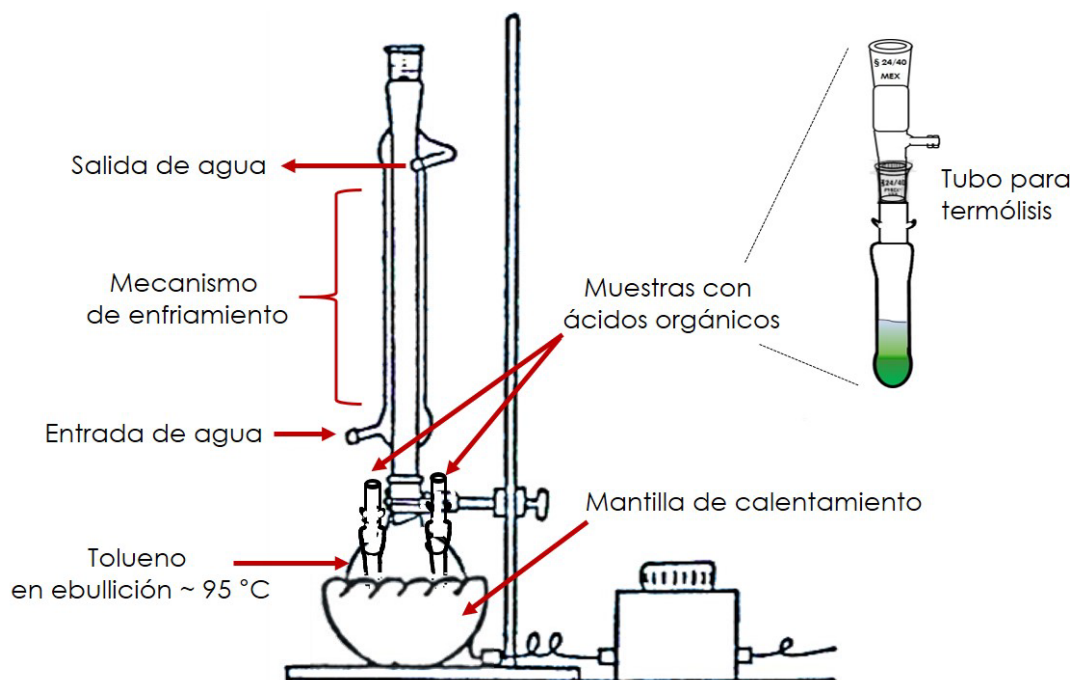


Figura 37. Sistema de calentamiento.

### *Análisis de muestras*

El pH de todas las muestras fue monitoreado antes y después de cada experimento con un potenciómetro Orión® Versa Star Pro® de la marca Thermo Fisher Scientific, EE.UU. (Electrodo Orión® 8102BNUWP – Ross Ultra Combination pH) y con papel pH (Whatman, Sigma-Aldrich®, EE.UU.). Para las muestras heterogéneas (disolución orgánica con mineral), se registró el pH antes y después de poner en contacto la disolución acuosa con la fase mineral.

Las muestras se analizaron con cromatografía líquida de alta eficiencia-espectrometría de masas (HPLC-MS, high performance liquid chromatography, por sus siglas en inglés) en el Lab. de Evolución Química en el Lab. de Ciencias Nucleares. Se utilizó un cromatógrafo de la marca Waters®, acoplado a un sistema de detección de masas con cuadrupolo simple SQ-2 Waters® y un electro spray de ionización en modo negativo (ESI<sup>-</sup>). El equipo cuenta con una bomba de la marca Waters® modelo 151®, se utilizó una columna C-18 de la marca Waters®, 4.6 x 75 mm, con partículas esféricas de 35 µm. Se analizó un volumen de 20 µL por muestra. Los productos identificados por cromatografía se siguieron por su ion molecular.

Las condiciones de trabajo para el análisis del ácido acético fueron ajustadas por capilaridad con 1.73 kV y cono de 21 V, a una temperatura de 350 °C. Un flujo de gas de solvatación de 650 L/h. La fase móvil utilizada fue agua (pH 7) grado HPLC-MS, en una elución isocrática al 100 % con flujo de 0.3 mL/min.

Para el ácido fórmico, las condiciones de trabajo fueron ajustadas por capilaridad con 1.58 kV y cono de 19 V, a una temperatura de 350 °C. Con flujo de 650 L/h del gas de solvatación. Como fase móvil se utilizó una mezcla 50:50 de metanol HPLC-MS y agua HPLC-MS (pH 7), en elución isocrática, con un flujo de 0.3 mL/min.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Ácido fórmico

Los análisis mostraron descomposición del ácido en los dos tipos de muestras (Fig. 39). El sistema sin olivino presentó la mayor descomposición a las 120 h (tiempo máximo de calentamiento), ya que solo se recuperó el ~5% del ácido fórmico, mientras que en las muestras con mineral se recuperó ~58% de ácido fórmico en el mismo tiempo de calentamiento (Fig. 38).

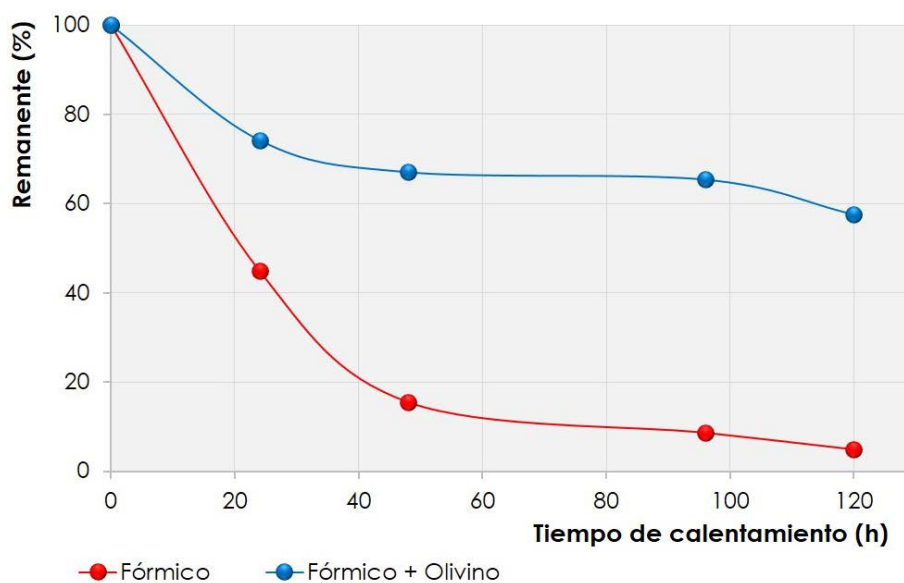


Figura 38. Descomposición del ácido fórmico por efecto de la temperatura (95 °C).



### Variaciones de pH

En la termólisis del ácido fórmico, sólo las muestras heterogéneas presentaron cambios de pH durante la experimentación. Como en los experimentos de radiólisis, el mayor cambio ocurrió en el sistema fórmico-olivino, el cual aumentó de pH 2.5 a 4.3 (Fig. 39). Este comportamiento sugiere que el olivino ocasiona un incremento de pH en todas las muestras y en todos los casos.

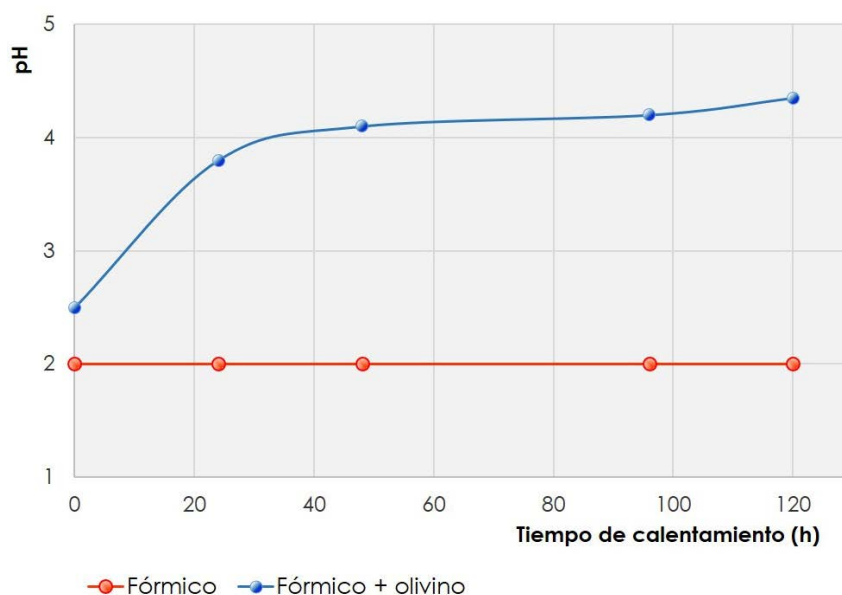


Figura 39. Variaciones de pH por efecto del calentamiento del ácido fórmico a 95 °C.

Durante la termólisis, el mineral generó un aumento de pH en la disolución, que rebasó el  $pK_a$  del ácido (3.75) desde las primeras 24 h de calentamiento; por lo tanto, la especie más abundante en ese sistema fue el formiato (ácido fórmico disociado) (Fig. 27) y en una porción menor, el ácido fórmico. En el caso de las muestras homogéneas, ya que el pH no se vio modificado (Fig. 39 - pH 2), el ácido orgánico permaneció en mayor proporción sin disociar, como se puede apreciar en el diagrama de fases del ácido fórmico (Cap. II - Fig. 27).

## Productos de descomposición

Se identificó al ácido oxálico como producto único de la termólisis del ácido fórmico, en los dos tipos de muestras (Fig. 40). Se observó un máximo de esta molécula ( $9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a las 48 horas de calentamiento en las muestras sin mineral, en tanto que en las muestras con mineral, se identificó un máximo ( $6 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a las 24 horas (Tabla 5).

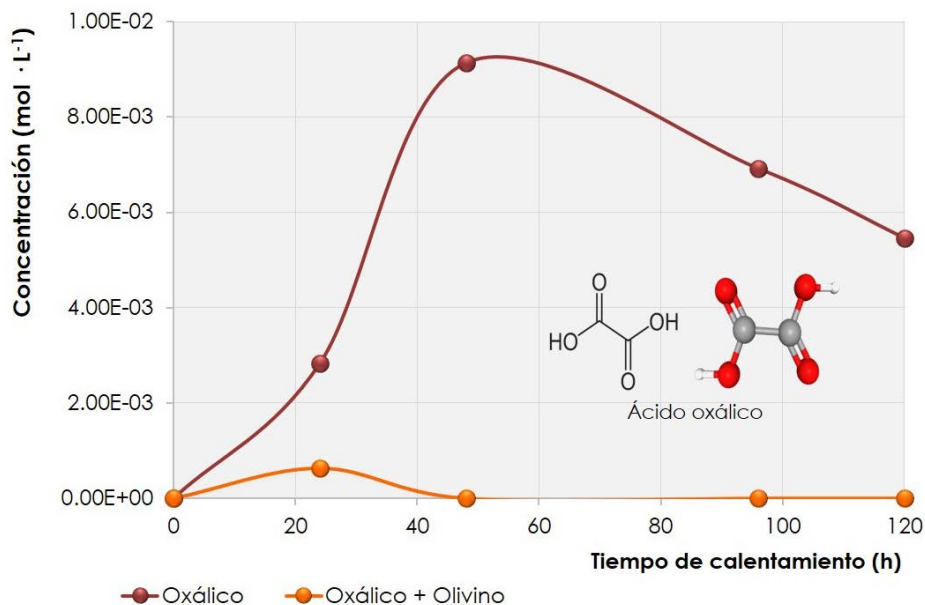


Figura 40. Producción de ácido oxálico en función del tiempo de calentamiento del ácido fórmico a 95 °C. La línea en ocre indica la concentración del ácido en los experimentos sin mineral; la línea naranja indica la concentración de ácido en los experimentos con mineral.

Tabla 5. Concentraciones de ácido oxálico producido durante la termólisis del ácido fórmico a 95 °C.

Tiempo de calentamiento (h)	[Co] ácido oxálico ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	
	Sin olivino	Con olivino
0	-	-
24	$2.824 \times 10^{-3}$	$6.232 \times 10^{-4}$
48	$9.136 \times 10^{-3}$	0
96	$6.919 \times 10^{-3}$	0
120	$5.462 \times 10^{-3}$	0

En los dos tipos de muestras (en disolución acuosa y en contacto con la forsterita) el ácido fórmico es una molécula reactiva. Sin embargo, en el caso de los experimentos sin mineral, la descomposición del ácido genera más ácido oxálico, respecto a las muestras con mineral.

El formaldehído se ha reportado como producto en la descomposición del ácido fórmico por termólisis (Nelson y Engelder, 1926; Chadha y Choughuley, 1984; López-Islas *et al.*, 2018; Villafañe-Barajas *et al.*, 2020), por lo que se inyectó un estándar interno para verificar la presencia de esta molécula en los experimentos que se realizaron en esta investigación. Los resultados indicaron que el formaldehído efectivamente se produce por calentamiento, sin embargo, no fue posible cuantificar esta molécula debido a su volatilidad.

### *Ácido acético*

La descomposición del ácido acético a 95 °C, fue de aproximadamente 63% después de 120 horas de calentamiento en las muestras sin mineral, y de 54% en las muestras con mineral (Fig. 41). A pesar de la similitud de la descomposición entre los dos tipos de experimentos, se aprecia que en presencia del olivino hay mayor recuperación de la molécula orgánica.

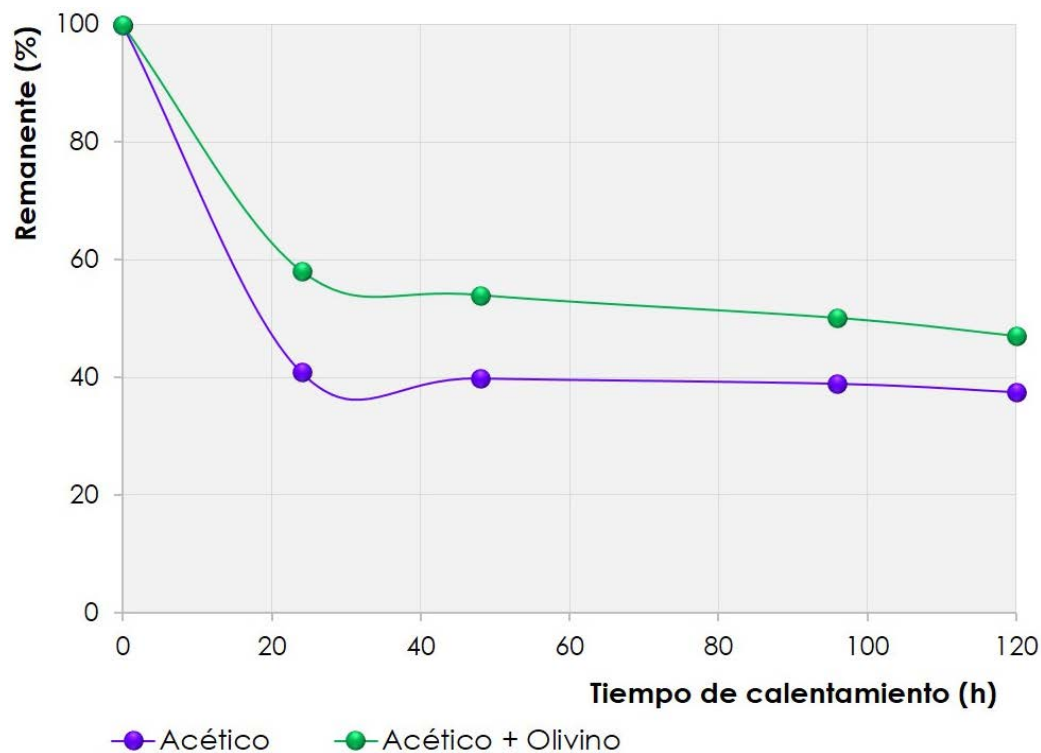


Figura 41. Descomposición del ácido acético en función del tiempo de calentamiento a 95 °C.

**Cruz-Castañeda *et al.* (2015)** encontró la formación de ácido acético y dióxido de carbono por termólisis del ácido malónico a 95 °C. La formación de estos compuestos puede ser similar al mecanismo sugerido para los ácidos, oxálico, pirúvico y glioxílico, por transferencia de hidrógeno a través de un estado de transición cíclico.

### *Variación de pH*

En la termólisis del ácido acético, como en la del ácido fórmico, el pH de los experimentos sin mineral permaneció cercano a pH 4, en tanto a las muestras heterogéneas pasaron de un pH inicial de 4.8 a 5.8 al finalizar las 120 h de calentamiento (Fig. 42).

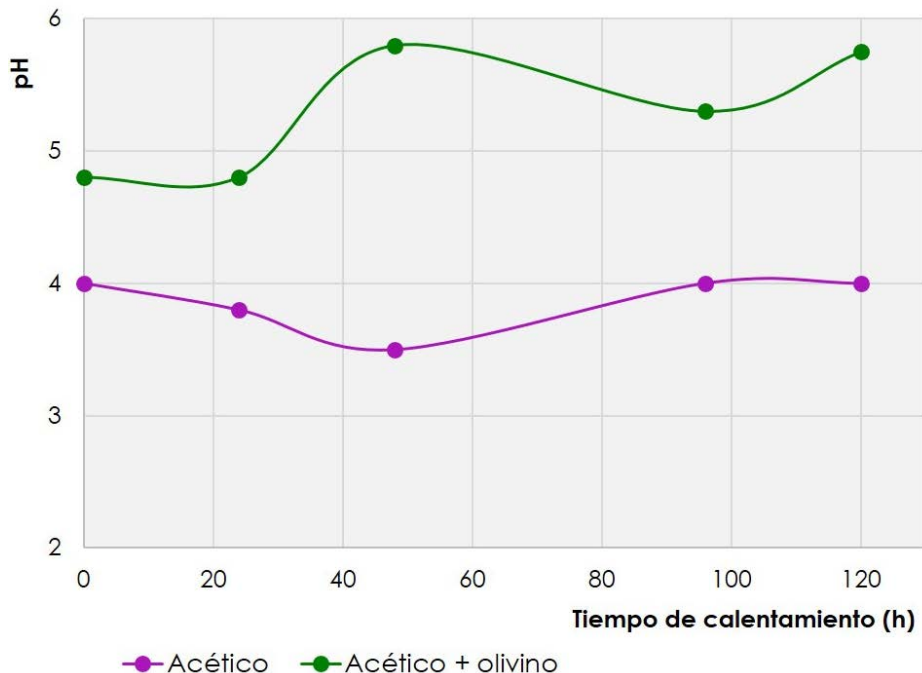


Figura 42. Variaciones de pH por efecto del calentamiento del ácido acético a 95 °C.

El pH de las muestras sin mineral indica que el ácido acético se encontraba mayoritariamente como molécula no disociada, mientras que en los experimentos con olivino, la especie más abundante fue el ácido disociado (acetato), como se muestra en el diagrama de distribución de especies del ácido acético (Cap. III - Figura 35).

### *Productos de descomposición*

Los compuestos identificados en la termólisis del ácido acético fueron los ácidos carboxisuccínico, tricarbollílico y cítrico; además de un cuarto producto que se determinó en las muestras sin mineral, el ácido succínico. Este último presentó la mayor concentración ( $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en relación a los demás compuestos encontrados (Fig. 43, tablas 6 y 7).

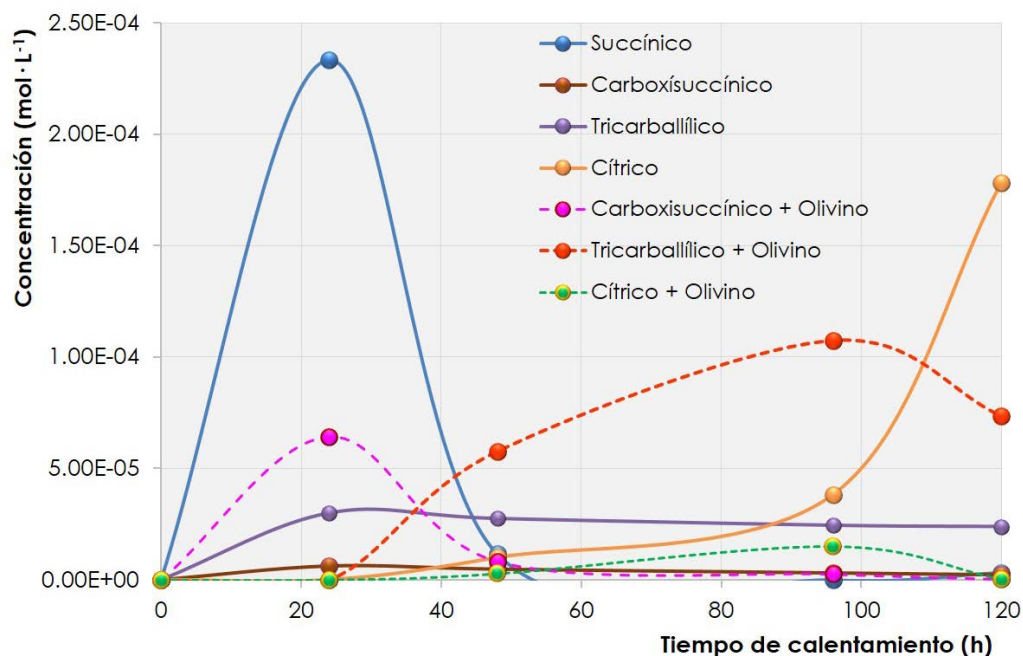


Figura 43. Concentraciones de las moléculas orgánicas formadas en función de la termólisis del ácido acético a 95 °C. Las líneas continuas indican los productos formados en los experimentos sin mineral; las líneas punteadas indican los productos formados en los experimentos con mineral.

Tabla 6. Concentraciones ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de los ácidos carboxílicos producidos durante la termólisis del ácido acético sin mineral a 95 °C.

Tiempo de calentamiento (h)	Muestras sin olivino			
	<i>Succínico</i>	<i>Tricarballílico</i>	<i>Cítrico</i>	<i>Carboxisuccínico</i>
0	-	-	-	
24	$2.33 \times 10^{-4}$	$2.998 \times 10^{-5}$	-	$6.17 \times 10^{-6}$
48	$1.18 \times 10^{-4}$	$2.75 \times 10^{-5}$	$9.94 \times 10^{-6}$	$4.79 \times 10^{-6}$
96	-	$2.44 \times 10^{-5}$	$3.82 \times 10^{-5}$	$3.08 \times 10^{-6}$
120	$3.28 \times 10^{-6}$	$2.39 \times 10^{-5}$	$1.73 \times 10^{-4}$	$2.24 \times 10^{-6}$

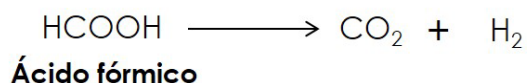
Tabla 7. Concentraciones ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de los ácidos carboxílicos producidos durante la termólisis del ácido acético en contacto con olivino a 95 °C.

Tiempo de calentamiento(h)	Muestras con olivino		
	<i>Tricarballílico</i>	<i>Cítrico</i>	<i>Carboxisuccínico</i>
0	-	-	-
24	-	-	$6.42 \times 10^{-5}$
48	$5.75 \times 10^{-5}$	$2.76 \times 10^{-6}$	$8.30 \times 10^{-6}$
96	$1.07 \times 10^{-4}$	$1.48 \times 10^{-5}$	$2.59 \times 10^{-6}$
120	$7.34 \times 10^{-5}$	$2.76 \times 10^{-7}$	$3.12 \times 10^{-7}$

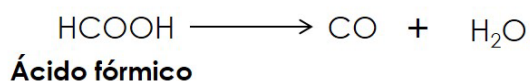
### *Mecanismos de reacción*

#### *Ácido fórmico*

El ácido fórmico se descompone al calentarlo en condiciones oxidativas y no oxidativas (Bjerre y Soerensen, 1992) y en dos posibles vías, por descarboxilación y por deshidratación (Akiya y Savage, 1998) (Reacciones 22 y 23).



*Reacción 22. Descarboxilación del ácido fórmico*



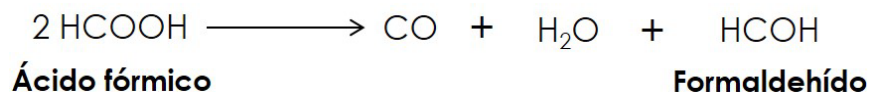
*Reacción 23. Deshidratación del ácido fórmico*

La presencia de agua influye en la vía de descomposición, cuando se encuentra es más favorable la descarboxilación (Akiya y Savage, 1998); por otro lado, en ausencia de agua, la

deshidratación es la vía preferente. A temperaturas superiores a 300 °C, los principales productos son CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, lo que sugiere que es la descarboxilación la reacción predilecta para la descomposición del ácido fórmico en condiciones hidrotermales (**Yu y Savage, 1998**).

Cuando hay irradiación, la Reacción 19 puede ser reversible [al irradiar con luz ultravioleta (250 nm)] y en contacto con montmorillonita u otros minerales de silicio (**Hubbard *et al.*, 1973, en: Klopogge y Hartman, 2022**).

Aunque la mayoría de las moléculas producidas por la descomposición del ácido fórmico son gases (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>), se ha identificado la producción de formaldehído a temperaturas inferiores a 250 °C, durante el proceso de condensación de CO<sub>2</sub> de acuerdo a **Nelson y Engelder (1926)** (Reacción 24).



*Reacción 24. Formación de formaldehído por condensación de CO<sub>2</sub>*

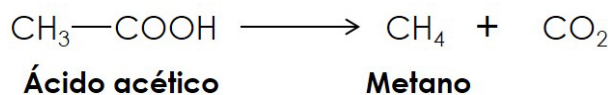
A través de la descomposición secundaria del formaldehído, también se produce CO (**Nelson y Engelder, 1926; Wescott y Engelder, 1926**). También se han registrado la formación de ácidos carboxílicos como productos de la termólisis del ácido fórmico. En esta investigación, el principal interés era detectar la formación de moléculas orgánicas más complejas (en este caso, la formación del ácido oxálico), basados en la premisa de que las condiciones en los sistemas hidrotermales podrían haber permitido la diversificación de la materia orgánica.

### *Ácido acético*

La termólisis del ácido acético ha sido ampliamente estudiada (**Blake y Jackson, 1968; Palmer y Drummond, 1986; Bell y Palmer, 1994 y referencias allí**). En este caso, la energía térmica también fue muy eficiente para promover la descomposición del ácido orgánico. Al igual que con el ácido fórmico, en la termólisis del ácido acético la reacción principal es la descarboxilación a temperaturas relativamente bajas (<400 °C), tanto en disolución acuosa



(**Blake y Jackson, 1968**), como en presencia de minerales como, magnetita, pirita sintética y Fe-montmorillonita (**Bell et al., 1994**). En esta reacción se rompe el enlace C-C, entre el grupo carbonilo y el resto de la molécula (**Bell et al., 1994**). Los principales productos de descarboxilación son el metano y el dióxido de carbono (Reacción 25).



*Reacción 25. Descarboxilación del ácido acético*

Las reacciones de descarboxilación de la mayoría de los ácidos carboxílicos se producen a velocidades homogéneas a temperaturas relativamente bajas. El ácido acético parece relativamente estable a la descomposición, ya que es un ácido monocarboxílico alifático y la descomposición unimolecular espontánea no tiene lugar fácilmente (**Bell et al., 1994**). Se ha sugerido que el ácido acético podría existir en un estado metaestable, con respecto a sus productos de descomposición (**Bell et al., 1994**). Si la reacción transcurre a temperaturas altas (el ácido acético estará en fase vapor) entonces, se formará un ceteno<sup>19</sup> y agua, por una reacción que compite con la reacción de descarboxilación, aquella que forma metano y dióxido de carbono (**Mackie y Dolan, 1984**).

### *Efecto del mineral sobre la termólisis de los ácidos orgánicos*

Es evidente que el olivino afecta la descomposición de ambos ácidos, a pesar de desconocer el mecanismo exacto. Se ha observado que la descomposición por descarboxilación del ácido acético se ve favorecida en presencia de un catalizador (**Bell et al., 1994**). Diferentes superficies catalíticas se han analizado, incluyendo el acero inoxidable (**Kharaka et al., 1983**), titanio, sílice, acero inoxidable, oro y magnetita (**Palmer y Drummond, 1986**); de estos

---

<sup>19</sup> El químico alemán Hermann Staudinger descubrió la familia de compuestos orgánicos *cetenos* a principios del siglo XX. Los cetenos son compuestos carbonílicos de forma R<sub>2</sub>C=C=O; donde R<sub>2</sub> son radicales hidrocarbonados (**Staudinger, 1905; Moldoveanu, 2019**). Se forman por oxidación de acetilenos, como es el caso del calentamiento del ácido acético o acetona ~700 °C. Una de las características importantes de los cetenos es que son electrófilos altamente reactivos que al combinarse con moléculas que contienen un átomo de hidrógeno fácilmente reemplazable, pueden producir derivados del ácido acético. (**Brown, 2016**).

estudios se han calculado las energías de activación (para de cada superficie) y se ha encontrado que el acero inoxidable, la sílice y la magnetita muestran claros efectos catalíticos en la descarboxilación del acetato (**Palmer y Drummond, 1986**).

Cuando el olivino se expone a altas temperaturas (400–1180 °C), experimenta cambios; por ejemplo, el  $\text{Fe}^{3+}$  es un producto importante a 1000 °C (**Kaździolka-Gawel et al., 2019**). Estos cambios no ocurren a bajas temperaturas y presiones, como los de este estudio. No obstante, se ha propuesto que el hierro presente en la superficie del mineral podría facilitar la descarboxilación y participar en la oxidación del ácido acético (**Bell et al., 1994**).

El ácido fórmico podría ser un compuesto metaestable (en entornos hidrotermales) con respecto a sus productos, debido a una barrera en la energía de activación, la cual inhibe la descomposición espontánea (**Bell y Palmer, 1994**). En un estudio de simulación por computadora, **Laporte y colaboradores (2020)** encontraron que la magnesia ( $\text{MgO}$ , 001) puede modificar el equilibrio químico, favoreciendo la formación de ácido fórmico a partir de monóxido de carbono y agua, solo por proximidad (**Laporte et al., 2020**). En este estudio **Laporte et al. (2020)** sugieren que la interfaz mineral/agua favorece la formación (desplazando la reacción de equilibrio) del ácido carboxílico. Esto podría explicar por qué la cantidad de ácidos carboxílicos es mayor en muestras que contienen olivino, en comparación con las que se calientan sin el mineral.

Simulaciones experimentales de ambientes hidrotermales demuestran que el olivino puede funcionar como amortiguador de pH (**Holm y Andersson, 2005**); los resultados señalan que las condiciones redox coinciden con valores geológica y geoquímicamente naturales, teóricos y experimentales. Estudios a altas temperaturas y presiones en el laboratorio han revelado una serie de reacciones que suceden eficientemente en fluidos hidrotermales naturales, como la síntesis de Strecker (**Holm y Andersson, 2005; LaRowe y Regnier, 2008; Konn et al., 2015**).

La presencia de las superficies sólidas no siempre favorece la síntesis de moléculas orgánicas. **Villafañe-Barajas y colaboradores (2021)** estudiaron la termólisis del HCN en condiciones básicas (100 °C,  $\text{pH} > 10$ ) y en presencia de *serpentinita*<sup>20</sup>; en este estudio, la

---

<sup>20</sup> Son productos de alteración de silicatos magnésicos, especialmente de olivinos, piroxenos y anfíboles. Se forma principalmente en dorsales oceánicas, donde el magma es alterado por los fluidos hidrotermales. Esta alteración,

serpentinita parece inhibir la formación de moléculas bioorgánicas en comparación con las muestras que no contenían fragmentos de roca. De manera similar, se observó en esta investigación, pues en los dos experimentos de termólisis con olivino, la concentración de los productos fue notablemente menor que en las muestras sin el mineral.

En la mayoría de los estudios realizados con arcillas, se ha observado un comportamiento del sólido como agente catalizador de la descomposición de los ácidos carboxílicos; por ejemplo, **Cruz-Castañeda (2013)** demostró que la termólisis del ácido fumárico a 180 °C por diferentes periodos de tiempo forma solo un producto (ácido maléico). Sin embargo, en presencia de Na-montmorillonita, se forman los ácidos, maléico, succínico, metilsuccínico y málico, además de algunos isómeros como los ácidos, itacónico, mesacónico, y citracónico.

### *Gradientes ambientales en los sistemas hidrotermales*

Dentro de las características más relevantes en la hipótesis que sugiere a los sistemas hidrotermales como escenarios de la química prebiótica, están los gradientes de pH y temperatura, pues son esenciales para que se llevaran a cabo los procesos fisicoquímicos precedentes a la vida, (**Baakman, 2013; Colín-García et al., 2016; Westall et al., 2018; Villafañe-Barajas y Colín García, 2021; Li, 2022**). En “Lost City” el pH de los fluidos es alcalino (pH 9–11), lo que produce un gradiente de pH en la interfaz manantial–océano; este gradiente pudo haber sido común en los ventilas hidrotermales alcalinas del Hadeano. Mientras que los interiores de las chimeneas tenían un pH de 9-10 y, las paredes exteriores de las chimeneas estaban bañadas en fluidos oceánicos con pH de 5-6, lo que fue esencial para el origen de los primeros rastros de vida (**Martin et al., 2008; Herschy et al., 2014**). Se ha sugerido que, uno de los mecanismos más conservados en la naturaleza, es la capacidad de aprovechar un continuo gradiente de protones en un sistema hidrotermal alcalino (**Martin y Russell, 2007; Martín et al., 2008**).

Es muy probable que los primeros sistemas químicos requirieran energía para generar gradientes iónicos, y posteriormente desarrollaron mecanismos para aprovecharlos (**Kitadai y**

---

denominada serpentización, consiste en hidratar a las peridotitas del manto transformándolas en serpentina por reacción con estos fluidos (<https://www.mindat.org/min-48762.html>).

**Murayama, 2018**). No obstante, este escenario hipotético requeriría energía, que los primeros sistemas químicos podrían no haber tenido en abundancia (**Anet, 2004; Martín et al., 2008; Jackson, 2016**). Los gradientes de iones siempre estuvieron presentes, quizá al ser producto de los efluentes hidrotermales alcalinos que interactuaban con agua de mar con pH neutro (**Martín et al., 2008; Kitadai y Murayama, 2018**).

## CONCLUSIONES

- La termólisis de los ácidos es diferencial en muestras homogéneas y en muestras heterogéneas. La tasa de descomposición es menor con el mineral.
- La descomposición de los ácidos fórmico y acético indujo la formación de moléculas orgánicas intermediarias en un ciclo metabólico crucial de organismos actuales (ciclo de Krebs) como son los ácidos succínico, tricarbálico, carboxisuccínico, cítrico y oxálico.
- Realizar experimentos de termólisis a una temperatura constante, nos permitió estudiar la viabilidad de un sistema hidrotermal como escenario prebiótico en esas condiciones.
- De acuerdo con los resultados obtenidos, la energía térmica asociada a los manantiales hidrotermales es una variable importante en la descomposición de las moléculas orgánicas y la formación de otras.
- En la naturaleza, la temperatura de los manantiales hidrotermales es variable, de acuerdo a la profundidad, tipo y cercanía con fuentes magmáticas, por lo que no es estática ni uniforme. Por lo cual, es importante considerar que los gradientes de temperatura jugaron un papel importante en la descomposición, síntesis y estabilidad de las moléculas orgánicas en un ambiente prebiótico.
- Los sistemas hidrotermales son ambientes viables en los que pudieron ocurrir reacciones químicas que promovieron la evolución química y prebiótica.

## REFERENCIAS

- Aguilar-Perís, J. (2003). *El efecto invernadero, el cambio climático, la crisis medioambiental y el futuro de la Tierra*. Instituto de España, Real Academia de Medicina, p. 19-21.
- Akiya, N., & Savage, P. E. (1998). *Role of water in formic acid decomposition*. *AICHE Journal*, 44(2), 405–415. <https://doi.org/10.1002/aic.690440217>
- Anet, F. A. (2004). *The place of metabolism in the origin of life*. *Current Opinion in Chemical Biology*, 8(6), 654–659. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2004.10.005>
- Baakman, R. (2013) *Mapping metabolism onto prebiotic organic chemistry of hydrothermal vents*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 110: 33, 13236–13237. <https://doi.org/10.1073/pnas.1312470110>
- Baross, J.A. & Hoffman, S.E. (1985). *Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life*. *Origins of Life and Evolution of Biophere* 15, 327-345. <https://doi.org/10.1007/BF01808177>
- Bell, J.L.S., Palmer, D.A., Barnes, H.L. & Drummond, S.E. (1994). *Thermal decomposition of acetate: III. Catalysis by mineral surfaces*. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 58(19), 4155-4177. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90271-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90271-2)
- Bell, J. L. S., & Palmer, D. A. (1994). *Experimental Studies of Organic Acid Decomposition*. *Organic Acids in Geological Processes*, 226–269. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-78356-2\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-78356-2_9)
- Bjerre, A. B., & Soerensen, E. (1992). *Thermal decomposition of dilute aqueous formic acid solutions*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(6), 1574–1577. <http://doi.org/10.1021/ie00006a022>
- Blake, P. G., & Jackson, G. E. (1968). *The thermal decomposition of acetic acid*. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1153. <https://doi.org/10.1039/j29680001153>
- Brown, William H. "ketene". *Encyclopedia Britannica*, 2016. <https://www.britannica.com/science/ketene> (6-julio-2022).
- Caballero, M., Lozano, S. & Ortega, B. (2007). *Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: Una perspectiva desde las Ciencias de la Tierra*. *Revista Digital Universitaria*. 8 (10), 12 pp.
- Chadha, M.S. & Choughuley, A.S.U. (1984). *Synthesis of prebiotic molecules ? Role of some carbonyl compounds in prebiotic chemistry*. *Origins of Life*, 14(1-4), 469–476. <https://doi.org/10.1007/bf00933693>
- Colín-García, M., Heredia, B. A., Cordero, T. M. G., Camprubí, C. 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*. Vol. 68, No. 3, p. 599-620.
- Colín- García, M, Villafañe-Barajas, S. A., Camprubí, A., Ortega-Gutiérrez, F., Colás, V. & Negrón-Mendoza, A. (2019) *Chapter 5.4. Prebiotic chemistry in hydrothermal vents systems*. En: *Handbook of Astrobiology*, Editor: Kolb, V. M. CRPress, p. 33-74
- Cruz-Castañeda, J. A. (2013) *Reacciones del ácido fumárico en presencia de montmorillonita de sodio*. Tesis de maestría en Ciencias Químicas. UNAM. 83 pp.
- Cruz-Castañeda, J.A., Negrón-Mendoza, A., Frías, D., Colín-García, M., Heredia, A., Ramos-Bernal, S., & Villafañe-Barajas, S.A. (2015). *Chemical evolution studies: the radiolysis and thermal decomposition of malonic acid*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 304, 219-225. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3711-z>
- Deamer, D. & Weber. (2010). *Bioenergetics and Life's origins*. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* 2(2), 1-16. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a004929>
- Deamer D. (2017). *The Role of Lipid Membranes in Life's Origin*. *Life* (Basel, Switzerland), 7(1), 5. <https://doi.org/10.3390/life7010005>

- Fox, S. W. (1995). *Thermal synthesis of amino acids and the origin of life*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(6), 1213–1214. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00037-z](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00037-z)
- Harada, K. (1984). *Early historical aspects of the thermal polycondensation of amino acids*. En: *Molecular Evolution, and protobiology*. Edit: Matsuno, G., Dose, K., Harada, K., y Rohlfing, D. L. Plenum Press, p. 15-28.
- Heller, R., Duda, J-P., Winkler, M., Reitner & Gizon, L. (2020). *Habitability of the early Earth: Liquid water under a faint young Sun facilitated by strong tidal heating due to nearby Moon*. *Paläontologische Zeitschrift* 95, 563–575 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12542-021-00582-7>
- Herschy, B., Whicher, A., Camprubi, E., Watson, C., Dartnell, L., Ward, J., Evans, J. R. G. & Lane, N. (2014) *An Origin-of-Life Reactor to Simulate Alkaline Hydrothermal Vents*. *Journal of Molecular Evolution* 79:213–227. <https://doi.org/10.1007/s00239-014-9658-4>
- Holm, N. G., & Andersson, E. (2005). *Hydrothermal Simulation Experiments as a Tool for Studies of the Origin of Life on Earth and Other Terrestrial Planets: A Review*. *Astrobiology*, 5(4), 444–460. <https://doi.org/10.1089/ast.2005.5.444>
- Hubbard, J.S.; Hardy, J.P.; Voecks, G.E.; Golub, E.E. (1973). *Photocatalytic synthesis of organic compounds from CO and water: Involvement of surfaces in the formation and stabilization of products*. *Journal of Molecular Evolution* 2, 149–166. <https://doi.org/10.1007/BF01653995>
- Jackson J. B. (2016). *Natural pH Gradients in Hydrothermal Alkali Vents Were Unlikely to Have Played a Role in the Origin of Life*. *Journal of Molecular Evolution*, 83(1-2), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s00239-016-9756-6>
- Johns, I. B., McElhill, E. A., & Smith, J. O. (1962). *Thermal Stability of Organic Compounds*. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1(1), 2–6. <https://doi.org/10.1021/i360001a001>
- Kądziołka-Gaweł, M., Adameczyk, Z. & Kalinowski, L. (2019). *Mössbauer Study of Changes in Olivine After Heating in Air*. *The Canadian Mineralogist*, 57(1), 105–115. <https://doi.org/10.3749/canmin.1700074>
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Blackman, D.K., Früh-Green, G.L., Butterfield, D.A., Lilley, M.D., Olson, E.J., Schrenk, M.O., Roe, K.K., Lebon, G.T. & Rivizzigno, P. (2001). *An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N*. *Nature* 412, 145–149. <https://doi.org/10.1038/35084000>
- Kharaka, Y.K., Carothers, W.W. & Rosenbauer, R.J. (1983). *Thermal decarboxylation of acetic acid: Implications for origin of natural gas*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3), 397–402. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90262-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90262-4)
- Kitadai, N. & Murayama, S. (2018) *Origins of building blocks of life: A review*. *Geoscience Frontiers* 9, 1117-1153. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsf.2017.07.007>
- Klopprogge, J.T. & Hartman, H. (2022). *Clays and the Origin of Life: The Experiments*. *Life* 12, 259. <https://doi.org/10.3390/life12020259>
- C. Konn, J.L. Charlou, N.G. Holm & O. Mousis. (2015). *The Production of Methane, Hydrogen, and Organic Compounds in Ultramafic-Hosted Hydrothermal Vents of the Mid-Atlantic Ridge*. *Astrobiology*, 381-399. <http://doi.org/10.1089/ast.2014.1198>
- Laporte, S., Pietrucci, F., Guyot, F. & Marco, A. S. (2020). *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (9), 5125-5131. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09979>
- LaRowe, D.E. & Regnier, P. (2008). *Thermodynamic Potential for the Abiotic Synthesis of Adenine, Cytosine, Guanine, Thymine, Uracil, Ribose, and Deoxyribose in Hydrothermal Systems*. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 38, 383–397. <https://doi.org/10.1007/s11084-008-9137-2>
- Lazcano, A., Oró, J., & Miller, S. L. (1983). *Primitive Earth environments: organic syntheses and the origin and early evolution of life*. *Precambrian Research*, 20(2-4), 259–282. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(83\)90076-1](https://doi.org/10.1016/0301-9268(83)90076-1)
- Li, Y. (2022). *Minerals as Prebiotic Catalysts for Chemical Evolution towards the Origin of Life*. In (Ed.), Miloš René, *Mineralogy*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.102389>

- López-Islas A, Colín-García M, Negrón-Mendoza A (2018). *Stability of aqueous formaldehyde under  $\gamma$  irradiation: prebiotic relevance*. International Journal of Astrobiology, 1–6. <https://doi.org/10.1017/S1473550418000368>
- Mackie, J.C. & Doolan, K.R. (1984). *High-temperature kinetics of thermal decomposition of acetic acid and its products*. International Journal of Chemical Kinetics, 16(5), 525–541. <https://doi.org/10.1002/kin.550160504>
- Marshall, W.L. (1994). *Hydrothermal synthesis of amino acids*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(9), 2099–2106. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90288-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90288-7)
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D. and Russell, M. J. (2008). *Hydrothermal vents and the origin of life*. Nature Reviews. Microbiology, 6(11), 805-814. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1991>
- Martin, W. & Russell, M. J. (2007) *On the origin of biochemistry at an alkaline hydrothermal vent*. Philosophical transactions of the Royal Society B. 362, 1867-1925. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1881>
- Matsuno, K. & Imai, E. (2015). *Hydrothermal Vent Origin of Life Models*. In: *et al.* Encyclopedia of Astrobiology. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-44185-5\\_761](https://doi.org/10.1007/978-3-662-44185-5_761)
- Michaelian, K. (2011). *Thermodynamic dissipation theory for the origin of life*, Earth System Dynamics 2, 37–51. <https://doi.org/10.5194/esd-2-37-2011>, 2011.
- Miller, S.L. & Urey, H.C. (1959). *Organic compound synthesis on the primitive Earth*. Science, 130, 251–251. <https://doi.org/10.1126/science.130.3370.245>
- Moldeveanu, S. C. (2019). *Chapter 14 - Pyrolysis of Various Derivatives of Carboxylic Acids*, en: *Pyrolysis of organic molecules*. Second edition. Elsevier Science, 635-696 pp. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64000-0.00014-7>.
- Morse, J.W. & Mackenzie, F.T. (1998). *Hadean Ocean Carbonate Geochemistry*. Aquatic Geochemistry 4, 301–319. <https://doi.org/10.1023/A:1009632230875>
- Muller, A.W.J. & Schulze-Makuch, D. (2006). *Thermal Energy and the Origin of Life*. Origin of Life and Evolution of Biosphere 36, 177–189. <https://doi.org/10.1007/s11084-005-9003-4>
- Nelson, W. L. & Engelder, C. J. (1926). *The Thermal Decomposition of Formic Acid*. The Journal of Physical Chemistry, 30(4), 470–475. <https://doi.org/10.1021/j150262a003>
- Palmer, D.A. & Drummond, S.E. (1986). *Thermal decarboxylation of acetate. Part I. The kinetics and mechanism of reaction in aqueous solution*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50, 813-823. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90357-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90357-1)
- Staudinger, H. (1905). *Ketene, eine neue Körperklasse*. European Journal of Inorganic Chemistry, 38, 1735-1739. <https://doi.org/10.1002/cber.19050380283>
- Simoneit, B.R.T. (1995). *Evidence for organic synthesis in high temperature aqueous media — Facts and prognosis*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 25(1-3), 119–140. <https://doi.org/10.1007/bf01581578>
- Sleep N.H. (2010). *The Hadean-Archaeon environment*. Cold Spring Harbor Perspectives in Biology, 2(6), a002527. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a002527>
- Villafañe-Barajas, S.A., Colín-García, M., Negrón-Mendoza, A. & Ruiz-Bermejo, M. (2020). *An experimental study of the thermolysis of hydrogen cyanide: the role of hydrothermal systems in chemical evolution*. International Journal of Astrobiology 1–10. <https://doi.org/10.1017/S1473550420000142>
- Villafañe-Barajas, S.A. & Colín-García, M. (2021). *Submarine hydrothermal vent systems: the relevance of dynamic systems in chemical evolution and prebiotic chemistry experiments*. International Journal of Astrobiology 1–8. <https://doi.org/10.1017/S1473550421000331>
- Villafañe-Barajas, S.A., Ruiz-Bermejo, M., Rayo-Pizarroso, P., Gálvez-Martínez, S., Mateo-Martí, E. & Colín-García, M. (2021). *A Lizardite–HCN Interaction Leading the Increasing of Molecular Complexity in an Alkaline Hydrothermal Scenario: Implications for Origin of Life Studies*. Life, 11, 661. <https://doi.org/10.3390/life11070661>

- Walker, J.C.G. (1985). *Carbon dioxide on the early earth*. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 16(2), 117–127. <https://doi.10.1007/bf01809466>
- Wescott, B. B., & Engelder, C. J. (1925). *The Catalytic Decomposition of Formic Acid*. *The Journal of Physical Chemistry*, 30(4), 476–479. <https://doi.10.1021/j150262a004>
- 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. <http://doi.10.1089/ast.2017.1680>
- White, R.H. (1984). *Hydrolytic stability of biomolecules at high temperatures and its implication for life at 250 °C*. *Nature*, 310(5976), 430–432. <https://doi.10.1038/310430a0>
- Yu, J. & Savage, P.E. (1998). *Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1), 2–10. <https://doi.10.1021/ie970182e>



## **CAPÍTULO QUINTO**

### **CONCLUSIONES GENERALES**

Mucho se discute sobre la plausibilidad de la síntesis orgánica en medios hidrotermales debido a que los experimentos realizados hasta ahora no reúnen en su totalidad los elementos que conforman un sistema hidrotermal, como su naturaleza geoquímica. Sin embargo, considerar su complejidad y analizar de manera individual las variables que albergan estos sistemas, nos ha permitido diseñar experimentos simples para proponer caminos probables que pudieron haber seguido las moléculas orgánicas en la Tierra prebiótica

Hay una gran cantidad de variables que deben ser consideradas para recrear un ambiente antiguo, más aún cuando hacen falta muchas piezas en el rompecabezas de la historia de nuestro planeta. Pocos estudios se han enfocado en estudiar el papel de los minerales en procesos de química prebiótica y menos aún han sido dedicados a estudiar las reacciones que se producen como consecuencia de la interacción con los orgánicos. Las evidencias y estudios previos nos han conducido a desarrollar estudios sistemáticos que simulen, de la manera más cercana posible, las condiciones fisicoquímicas de los manantiales hidrotermales primitivos. Por lo que, en esta investigación se realizaron experimentos en los que se incluyen distintas variables, con el objetivo de evaluarlas de manera individual y aproximarnos a conocer su papel en la química prebiótica.

A continuación se presentan las conclusiones generales más importantes de cada grupo de experimentos.

## *Sorciones*

- Los minerales interactuaron con las moléculas utilizadas (timina y ácido fórmico), de manera que los sólidos pudieron realizar funciones como concentradores.
- Los PZC de los minerales, nos permiten explicar, al menos parcialmente, algunas razones por las cuales se pueden observar interacciones superficiales con los orgánicos y cuando es menos probable.
- En los modelos de sorción que se propusieron en este trabajo, se incluyeron minerales aún poco usados en experimentos de química prebiótica, lo cual es relevante para futuros estudios.
- Debe estudiarse la solubilidad de los minerales para comprender cómo afecta este proceso en la sorción de las moléculas orgánicas.
- El monitoreo de pH es de gran importancia para predecir el proceso de sorción, aunque deben considerarse otras variables como la temperatura, presión, solubilidad, presencia o ausencia de oxígeno y tamaño de partículas minerales, ya que también pueden evitar o promover las interacciones sólido-orgánico.
- En las condiciones de temperatura, pH y iones disueltos en el agua, el olivino tiene mayor capacidad de sorción que la apatita y la pirita, para ambas moléculas probadas (timina y ácido fórmico).
- La presencia de iones en el medio acuoso produjo porcentajes mínimos de sorción, lo cual sugiere que las sales compiten con las moléculas orgánicas, impidiendo la interacción con los minerales.

### *Radiólisis y termólisis*

- Los resultados de los experimentos de radiólisis, demostraron congruencia con los que se han realizado previamente.
- Sin embargo, la radiación fue más eficaz en la descomposición de las moléculas, que la energía térmica. Es importante enfatizar que los orgánicos mostraron mayor resistencia al calor, pues esto es un punto a favor de la resistencia de los compuestos orgánicos en los sistemas hidrotermales.
- La energía térmica y la radiación ionizante indujeron la producción de ácidos orgánicos de gran relevancia en procesos metabólicos de organismos actuales.
- En presencia del mineral, la radiólisis es mayor sin el sólido (muestras con olivino y ácido fórmico). En el caso del ácido acético, al igual que en la termólisis de los dos ácidos utilizados, el olivino disminuyó la descomposición.
- La temperatura aquí usada (95 °C) es relativamente baja, en comparación con el máximo hallado en los sistemas hidrotermales submarinos (hasta 350 °C). Sin embargo, en los ambientes hidrotermales naturales las temperaturas no son estáticas ni uniformes, existen en forma de gradientes. Esos gradientes podrían haber proporcionado las condiciones necesarias para promover las reacciones prebióticas.
- Dado que se identificaron distintos ácidos orgánicos en las condiciones de calentamiento usadas, se puede decir que, es probable que las reacciones ocurridas en los manantiales hidrotermales podrían haber contribuido a la química prebiótica en la Tierra.
- El olivino jugó un papel clave en la descomposición de los orgánicos, tanto en la radiólisis como en la termólisis. Aunque se desconoce el mecanismo exacto de la contribución de los sólidos en las reacciones de la química prebiótica, se sugiere que:
  - La solubilidad de los minerales es un factor que puede definir la interacción con las moléculas orgánicas.

- El PZC y el pH del medio acuoso, influyen principalmente en las interacciones superficiales.
- El tamaño de partícula mineral con el que se esté experimentando afecta la interacción con su medio, a menor tamaño, mayor superficie de contacto.
- Los sistemas con olivino presentaron un cambio en el pH (tanto en los experimentos de radiólisis, como en los de termólisis) mostrando una tendencia a la basificación, lo cual puede estar relacionado con la solubilización y en ocasiones a la serpentinización del mineral.

Son tantas las variables presentes en los sistemas hidrotermales, que deben plantearse modelos simplificados para entender los roles específicos que cada una pudo haber jugado en esos sistemas.

Los estudios presentados aquí son una primera aproximación del comportamiento de la timina y los ácidos fórmico y acético con tres minerales (olivino, fluorapatita y piritita) con la finalidad de obtener resultados que lleven a plantear nuevas hipótesis.

Una de las diferencias fundamentales entre esta investigación y otras del mismo tinte científico, consiste en la capacidad de explorar más de una fuente de energía para simular las condiciones prebióticas en los sistemas hidrotermales, y la utilización de minerales diversos para conocer su papel en la síntesis de compuestos orgánicos precursores de la vida en la Tierra.

## **TRABAJO A FUTURO**

- Utilizar gradientes de temperatura y presiones en los experimentos.
- Usar diferentes minerales, por ejemplo plagioclasas, zeolitas y serpentinas.
- Usar otros ácidos carboxílicos en experimentos con agua de mar artificial.
- Realizar experimentos combinando e incluyendo variables como la presión y la salinidad.
- Utilizar otras técnicas analíticas (Espectroscopias de absorción atómica, infrarroja, Raman, calorimetría de barrido diferencial (DSC), difracción y fluorescencia de rayos X).

## CONGRESOS, CURSOS Y ACTIVIDADES DE DIVULGACIÓN

1. *Astrobiology 2017. A research meeting by the IAU's commission F3.*  
Presentación de cartel: “DL-Alanine thermolysis, implications in prebiotic chemistry”. Coyhaique, Chile, 2017.
2. *Reunión Anual de la Unión Geofísica Mexicana, 2018.*  
Presentación de cartel: “Termólisis de DL-Alanina. Importancia en ambientes prebióticos” Puerto Vallarta, México, 2018.
3. *Convención Geológica Nacional 2019.* Presentación oral del trabajo: “Descomposición del ácido fórmico en simulaciones hidrotermales”. Palacio de Minería, Centro Histórico, Cd. Mx. 2019.
4. *V Escuela Mexicana de Astrobiología (EMA 2019).*  
Sociedad Mexicana de Astrobiología (SOMA) Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE), Tonanzintla, Puebla, 2019.
5. *LXII Congreso Nacional de Física.*  
Presentación oral del trabajo: “Radiolysis of formic acid and acetic acid: a simulation of a primitive environment”. Centro Internacional de Vinculación y Enseñanza de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco, 2019.
6. *Introduction to Astrobiology Online Course.*  
Amity Centre of Excellence in Astrobiology, Mumbai, India. 29 de agosto – 25 de octubre de 2020.
7. *III Congreso Latinoamericano de Astrobiología.*  
Presentación oral del trabajo: “Termólisis del ácido fórmico simulando un ambiente hidrotermal y su importancia prebiótica”. Congreso virtual dedicado a la memoria del Dr. Rafael Navarro González. 3-6 agosto de 2021.
8. Divulgación de la ciencia en radio. Programa: *Medusas de la Ciencia®*  
Presentación de cápsulas dando a conocer las aportaciones de mujeres en la ciencia a través de entrevistas, noticias y textos de producción propia. Ciudadana 660 AM, Instituto Mexicano de la Radio (IMER). 1 de octubre de 2019 – 31 de diciembre de 2021.
9. *1<sup>st</sup> Latin America Hub Colloquium LAhub 2022 (NoRCEL)*  
Evento virtual, 19 de febrero de 2022.
10. *13<sup>a</sup> Edición del FLISOL-2022 (Festival Latinoamericano de Instalación de Software Libre).*  
Presentación oral de la ponencia: “El Universo en la Tierra – La química de la vida”. Evento virtual dirigido por el Tecnológico de Estudios Superiores de Chalco, Estado de México. 25-26 de mayo de 2022.

## **ANEXO**

### **ARTÍCULOS PUBLICADOS**

#### 1. Divulgación:

González-López, L.A., Villafañe-Barajas, S.A. & Colín-García, M. (2018). Los manantiales hidrotermales y la evolución química. Revista: Nuestra Tierra, Año 15, No. 30.

#### 2. En revista arbitrada:

González-López, L.A., Colín-García, M., Meléndez-López, A., Cruz-Castañeda, J., Negrón-Mendoza, A., 2021, Prebiotic experiments simulating hydrothermal vents: Influence of olivine in the decomposition of simple carboxylic acids: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 73 (3), A291220. <http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2021v73n3a291220>

# LOS MANANTIALES HIDROTERMALES SUBMARINOS Y LA EVOLUCIÓN QUÍMICA

Lucía González-López<sup>1</sup>, Saúl Villafañe Barajas<sup>1</sup>, María Colín-García<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510

<sup>2</sup>Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510

\*mcolin@geologia.unam.mx



Figura 1. El sumergible Alvin es un submarino tripulado que permite la recolección de datos en el fondo oceánico. Su alcance es de hasta 4500 metros de profundidad en inmersiones que pueden durar hasta 10 horas. Este sumergible es propiedad de la Marina de los Estados Unidos, fue puesto en servicio el 5 de junio de 1964 y es operado por la Institución Oceanográfica Woods Hole.

El 15 de febrero de 1977, cruzando las aguas sobre la cordillera submarina de las Islas Galápagos, el sumergible *ANGUS* detectó algunas variaciones de temperatura en las profundidades del océano y una densa acumulación de organismos nunca antes vista. Dos días después, los científicos J. B. Corliss, T. van Andel y J. Donnelly, a bordo del mítico sumergible *Alvin* (Figura 1), observaron por primera vez y de manera directa, a más de dos kilómetros de profundidad, el primer manantial hidrotermal submarino: había sido descubierto el llamado “Clambake 1”. De esta manera, la frase que

## Conceptos básicos

La **evolución química** comprende los diversos procesos físico-químicos que llevaron a la formación de las primeras moléculas importantes, los “bloques de la vida”. Se supone que estos procesos tuvieron lugar durante las primeras etapas de formación de la Tierra.

La **química prebiótica** es el estudio experimental de la síntesis de los bloques de la vida. Entre otros compuestos se estudia la formación de ácidos carboxílicos, aminoácidos y bases nitrogenadas. En esta área es muy importante incluir diversas variables geoquímicas que pudieron contribuir al surgimiento de la vida con sus características imprescindibles: el metabolismo, la división por membranas (compartimentación) y el almacenamiento de información genética.

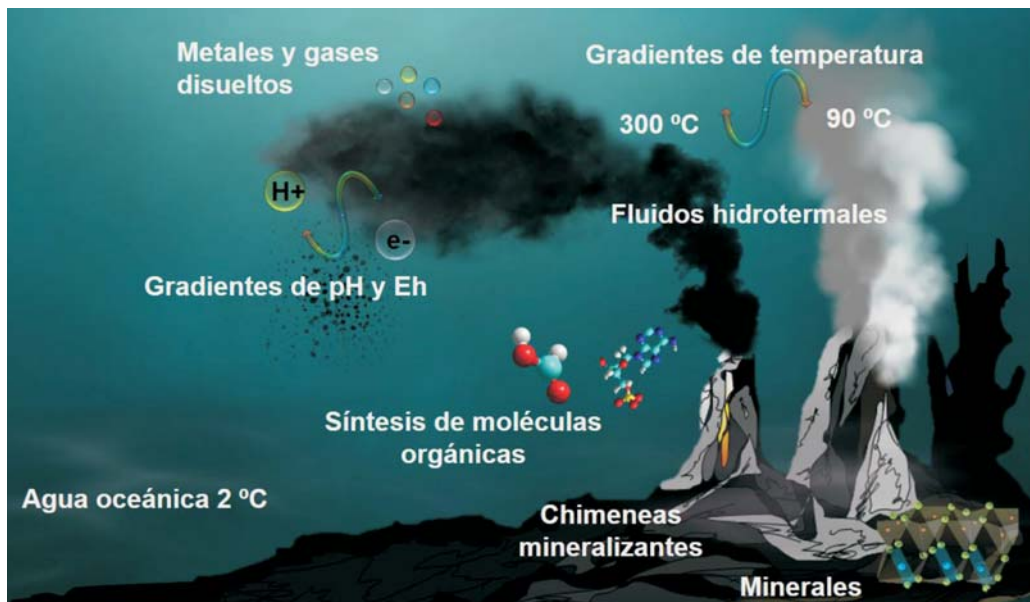


Figura 2. Esquema general de un sistema hidrotermal submarino. En estos sistemas geológicos existe una gran cantidad de variables geoquímicas como son: diferentes metales y gases disueltos, gradientes de temperatura, pH y presencia de minerales.

plasmó H. G. Wells en su historia corta *In the Abyss* en 1896, "Pensaste que no encontraría nada más que lodo, y he descubierto un mundo nuevo", adquirió un verdadero significado.

En los años siguientes, la participación de científicos de diversas áreas provocó un alud de cuestiones sobre el océano profundo, hasta entonces desconocido. Se plantearon preguntas como: ¿cuál es el motor que mueve la corteza terrestre?, ¿cómo puede existir la vida en ambientes sin luz solar y en condiciones de altas presiones y temperaturas? Incluso se llegó a proponer que en los ambientes hidrotermales se podría haber originado la vida. Pero, ¿qué son los sistemas hidrotermales? y en particular ¿por qué son tan importantes para la evolución química? (Figura 1).

### ¿Qué son los sistemas hidrotermales?

Un sistema hidrotermal tiene dos componentes esenciales: una fuente de energía térmica y la presencia de fluidos, casi siempre acuosos. Los sistemas hidrotermales pueden ser submarinos (se ubican en el fondo del océano) o subaéreos (se encuentran en la superficie de los continentes), como es el caso de los géiseres del conocido Parque Nacional de Yellowstone en los Estados Unidos de América.

Los ambientes hidrotermales se forman cuando existe un flujo de agua,

en la litósfera o en la superficie de ésta, que se encuentre a una temperatura superior a la ambiental. Esta agua, procedente de la lluvia, del océano o incluso del magma, puede filtrarse a través de fracturas y/o rocas porosas a distintas presiones y temperaturas y reaccionar químicamente con dichas rocas. En el caso de los sistemas hidrotermales submarinos, los fluidos pueden brotar del fondo oceánico y producir chimeneas mineralizantes. Existen muchos factores geoquímicos en estos

sistemas (temperatura, presión, profundidad, tipo de rocas, etc.) que dan características únicas a cada fluido y a cada ambiente (Figura 2).

En los sistemas hidrotermales submarinos existen, en términos generales, dos tipos de chimeneas mineralizantes: las "fumarolas negras" y las "fumarolas blancas" (Figura 3). Se llaman "fumarolas" (*smokers* en inglés) porque parecen humo, pero no se deben confundir con las fumarolas verdaderas, que se encuentran en los volcanes. Las fumarolas de los ambientes hidrotermales

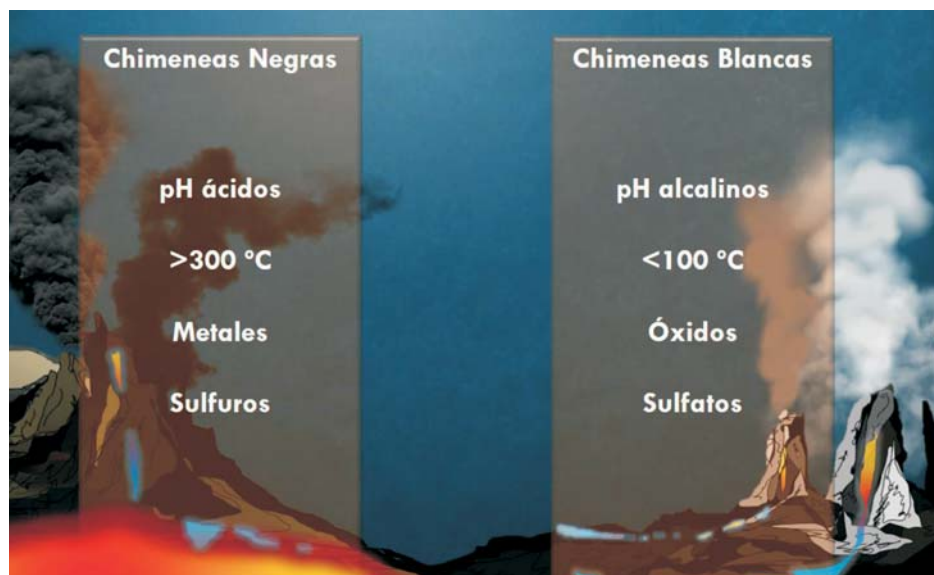


Figura 3. Esquema comparativo entre las características de las fumarolas negras y las blancas. Como se observa, las fumarolas negras se encuentran más cerca de la fuente de calor (foco hidrotermal), mientras que las blancas se encuentran más alejadas de ésta. Otras diferencias incluyen la temperatura, que es más baja en las fumarolas blancas y los valores diferentes del pH.



son emanaciones de agua caliente con cierta coloración, que depende de los minerales que lleva en suspensión.

Las fumarolas negras más conocidas están cerca de zonas donde se genera el piso oceánico, las cordilleras a la mitad de los océanos o dorsales meso-oceánicas, así como en otros ambientes geológicos con actividad volcánica submarina. En estos sitios, los fluidos acuosos alcanzan temperaturas superiores a los 300 °C. Bajo el océano, el agua sigue en estado líquido, aún a temperaturas mayores a 100 °C, debido a las grandes presiones que existen en estos ambientes. La coloración oscura de estas fumarolas se debe a que los fluidos tienen abundantes minerales metálicos en suspensión, que incluyen elementos como Fe, Cu, Pb, Zn, Ba, Au y Ag. Al entrar en contacto con el agua fría del océano (que se encuentra a unos 2 °C) los minerales precipitan y se depositan.

Las fumarolas blancas suelen encontrarse alrededor de las fumarolas negras aunque más lejos de la fuente de calor, y también se forman durante las etapas finales de la vida del sistema hidrotermal. Una diferencia importante entre los dos tipos de fumarolas es que en las negras precipitan mayoritariamente sulfuros, mientras que en las blancas precipitan sulfatos (especialmente de Ba y Ca). Además, las fumarolas blancas son de temperatura más baja, más alcalinas y más oxidadas que las negras.

El estudio de los sistemas hidrotermales es relevante para áreas de conocimiento como la mineralogía, la metalurgia, la biología molecular, pero también para entender cómo se sintetizaron las moléculas, durante el período de evolución química.

### Relevancia en evolución química

Nuestro planeta se ha mantenido en constante actividad desde su formación; cada paso en su evolución ha tenido diversas manifestaciones. Una de estas expresiones es la variada gama de sistemas hidrotermales que existen. Desde su descubrimiento, los sistemas hidrotermales submarinos fueron propuestos como ambientes en los que pudo haber ocurrido la evolución química en los primeros períodos de la Tierra. En estos ambientes convergen factores para que ocurran reacciones químicas: hay abundante energía, moléculas orgánicas y agua líquida (un medio donde se pudieron llevar a cabo las reacciones químicas). A la par, algunos científicos propusieron que hay una relación directa entre algunos procesos geoquímicos que ocurren en

estos sistemas y los procesos biológicos, lo que condujo a que fueran considerados como los ambientes donde se originó la vida en nuestro planeta; actualmente esta idea es muy cuestionada.

Para entender el papel de los sistemas hidrotermales submarinos en la evolución química, actualmente se realizan experimentos, en los que se simulan algunas de las condiciones que persisten en estos ambientes. Típicamente se estudia la producción de compuestos químicos con importancia biológica, así como su descomposición a altas temperaturas y presiones. Estos estudios se realizan para determinar si las moléculas orgánicas son capaces de permanecer en estos ambientes y por cuánto tiempo y, si llegan a descomponerse, determinar los productos que se forman.

<sup>a</sup>Síntesis: proceso de obtención de un compuesto a partir de sustancias más sencillas.

Los resultados que se han obtenido hasta ahora son muy variados. Por un lado, se ha demostrado que es posible sintetizar<sup>a</sup> moléculas de distintos tipos, como hidrocarburos e incluso moléculas con relevancia biológica -como los aminoácidos (partes fundamentales de las proteínas) o los ácidos carboxílicos (moléculas fundamentales en el metabolismo), a partir de elementos y compuestos tan simples como el hidrógeno, el monóxido de carbono y algunos aldehídos y cetonas. Por otro lado, sabemos que los compuestos orgánicos son muy sensibles a altas temperaturas y presiones, como las presentes en los sistemas hidrotermales submarinos; en estas condiciones y en algunos casos, moléculas como los azúcares, sólo son estables por unos cuantos minutos antes de descomponerse.

Sin embargo, los sistemas geológicos son muy complejos y en ellos existen muchas variables además de la temperatura y la presión. Para determinar la estabilidad y la reactividad de las moléculas orgánicas en estos sitios, también es necesario considerar la gran variedad de minerales, la existencia de gradientes de temperatura, la acidez, las condiciones de oxidación-reducción, la presencia de todo tipo gases y los elementos disueltos.

Por si fuera poco, en estos ambientes las condiciones cambian en unos cuantos centímetros. Por ejemplo, la temperatura de los fluidos hidrotermales cambia muy rápidamente debido al fuerte contraste que existe con los alrededores: en distancias de sólo 15 cm hay diferencias de hasta 30 °C. Se ha demostrado que los aminoácidos se pueden unir para formar cadenas: cuando se forman cadenas cortas y se unen entre dos y diez aminoácidos, estas cadenas se llaman oligopéptidos; pero eso no es

todo, pues los aminoácidos pueden llegar a formar cadenas más largas (llamadas polipéptidos) cuando se simulan ambientes hidrotermales con gradientes de temperatura.

Una de las variables más relevantes en los ambientes hidrotermales es la composición mineral. Los minerales disponibles en estos ambientes pueden servir para que las moléculas se concentren, o bien, reaccionen. Se ha demostrado que los elementos disueltos en los fluidos pueden favorecer la estabilidad de los compuestos orgánicos y afectar sus mecanismos de reacción. Las sales disueltas, por ejemplo, pueden unirse a las moléculas, formar complejos y favorecer que las moléculas orgánicas y los minerales interactúen.

Un ejemplo de lo anterior es la reacción que tiene lugar entre el agua marina y la roca predominante en el lecho oceánico, que es el basalto: a este proceso se le llama serpentización y consiste en la transformación de minerales de silicio ricos en hierro y magnesio (como el olivino) en minerales hidratados, llamados serpentinas. Este proceso genera hidrógeno ( $H_2$ ), un elemento muy reactivo, que si se encuentra con alguna molécula que contenga carbono (p. ej.  $CO_2$ ) forma metano ( $CH_4$ ). Esta interacción es crucial en evolución química, ya que se producen gases muy reactivos y se liberan enormes cantidades de energía. El metano y el dióxido de carbono son una fuente natural de energía y actualmente proveen el "combustible" del que se alimentan las comunidades microbianas en estos ambientes.

En resumen, en este tipo de ambientes, la interacción de las moléculas orgánicas que forman compuestos más complejos, ofrecen la posibilidad del estudio de la formación y destino de los "bloques de la vida" en las primeras etapas de la historia del planeta.

Hasta hace cuatro décadas, la hipótesis de la "sopa primitiva" sugerida por Charles Darwin y detallada por los iniciadores de las investigaciones relacionadas con el origen de la vida, Aleksandr Oparin y John Haldane, era la propuesta que dominaba la explicación de los pasos físico-químicos que llevaron al origen de la vida. Sin embargo, el descubrimiento de los sistemas hidrotermales planteó el surgimiento de nuevas ideas y otros tipos de mecanismos que también pudieron contribuir de manera importante en la

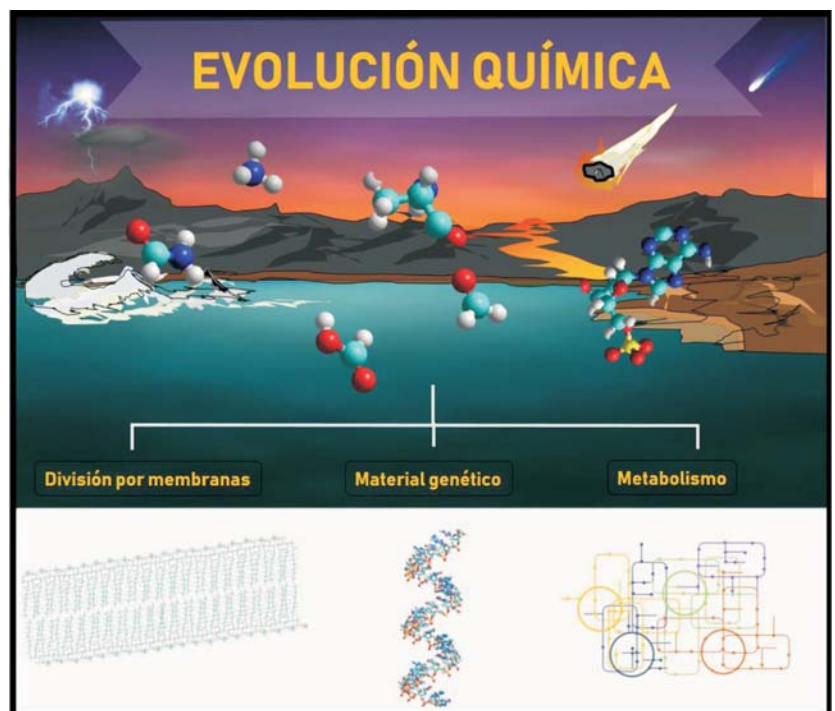


Figura 4. Las características básicas de la vida incluyen: (i) la separación del medio a través de membranas (compartimentación), generalmente compuestas por lípidos o sus derivados; (ii) la capacidad de almacenar información, en este caso del material genético en moléculas especiales, los ácidos nucleicos como el DNA y el RNA (éstos se encuentran formados por bases nitrogenadas y azúcares) y el metabolismo, es decir, la capacidad que tienen las células para aprovechar los compuestos orgánicos, transformarlos y de este modo crecer, reproducirse y responder a estímulos. Los sistemas hidrotermales cuentan con las condiciones necesarias, compuestos orgánicos y energía, para que se formen muchas de las moléculas orgánicas relevantes para la vida. Entre las moléculas que se han logrado formar, se encuentran los aminoácidos (que al unirse forman proteínas) y los ácidos carboxílicos (parte fundamental del metabolismo celular).

síntesis de las piezas necesarias para la vida. El primer paso en los estudios de química prebiótica es sintetizar las moléculas básicas que forman a los seres vivos actuales, es decir, aminoácidos, bases nitrogenadas, azúcares y lípidos. Estas moléculas, posteriormente, al polimerizarse formarán macromoléculas tales como proteínas, ácidos nucleicos<sup>b</sup> o polisacáridos<sup>c</sup>. Tanto las moléculas sencillas como sus polímeros, realizan funciones muy complejas en las células de los organismos actuales (Figura 4).

Por ello, es necesario continuar el estudio de los ambientes hidrotermales, pero considerándolos como sistemas complejos llenos de variables: este es un reto para la química prebiótica. Sin embargo, la inclusión de las variables geoquímicas permitirá entender con mayor precisión cómo ocurrió la evolución química en nuestro planeta.

<sup>b</sup> Ácidos nucleicos: moléculas que constituyen el material genético de los organismos vivos.

<sup>c</sup> Polisacáridos: cadenas de moléculas compuestas por hidrógeno y carbono, las cuales cumplen funciones energéticas y estructurales.

**Ilustraciones originales de Saúl Villafañe Barajas.**

# Prebiotic experiments simulating hydrothermal vents: Influence of olivine in the decomposition of simple carboxylic acids

## Experimentos prebióticos que simulan respiraderos hidrotermales: influencia del olivino en la descomposición de ácidos carboxílicos simples

Lucía A. González-López<sup>1</sup>, María Colín-García<sup>2,\*</sup>, Adriana Meléndez-López<sup>2</sup>, Jorge Cruz-Castañeda<sup>3</sup>, Alicia Negrón-Mendoza<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510, CDMX, Mexico.

<sup>2</sup> Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510, CDMX, Mexico.

<sup>3</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510, CDMX, Mexico.

\* Corresponding author: (M. Colín-García) [mcolin@geologia.unam.mx](mailto:mcolin@geologia.unam.mx)

### How to cite this article:

González-López, L.A., Colín-García, M., Meléndez-López, A., Cruz-Castañeda, J., Negrón-Mendoza, A., 2021, Prebiotic experiments simulating hydrothermal vents: Influence of olivine in the decomposition of simple carboxylic acids: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 73 (3), A291220. <http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2021v73n3a291220>

Manuscript received: September 19, 2020  
Corrected manuscript received: December 22, 2020  
Manuscript accepted: December 30, 2020

Peer Reviewing under the responsibility of Universidad Nacional Autónoma de México.

This is an open access article under the CC BY-NC-SA license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>)

## ABSTRACT

Hydrothermal systems have been proposed as keen environments on the early Earth where chemical evolution processes could have occurred. The presence of minerals and a continuous energy flux stand out among the most remarkable conditions in such environments. In this research the decomposition of two organic acids was studied. Ionizing radiation and thermal energy were the sources selected for decomposition tests, as both are naturally present on hydrothermal systems and probably, they were present on early Earth. Radiation could come from unstable elements in minerals, and heat is the most abundant energy source in hydrothermal systems. As minerals play a key role in prebiotic chemistry experiments and are an essential component on hydrothermal environments, the role of olivine in decomposition was tested. Results indicate that both organic acids highly decomposed when irradiated or heated. Radiation is more efficient than heating in decomposing the carboxylic acids and forming other carboxylic acids. Interestingly, the occurrence of olivine affects decomposition on both heated and irradiated samples, as both the rate of decomposition, and the amount and type of products vary compared with experiments without the mineral. The formation of other carboxylic acids was followed in all samples. Succinic, tricarballilic, citric and carboxisuccinic acids were detected in radiolysis experiments of acetic acid. The radiolysis of formic acid produced oxalic and tartronic. The heating of acetic acid solutions formed succinic, tricarballilic, citric and carboxisuccinic acids. However, the heating of formic acids only generated oxalic acid. The presence of olivine affected the amount and type of carboxylic acids formed in radiation and heating experiments. Natural hydrothermal systems are complex environments and many variables are present in them. Our results reinforce the idea that a combination of variables is necessary to better simulate these environments in prebiotic chemistry experiments. All variables could have affected the prebiotic chemical reactions; and hence, the role of hydrothermal systems in prebiotic chemistry could be much more complex than thought.

**Keywords:** Hydrothermal vents, ionizing radiation, thermal energy, acetic acid, formic acid, prebiotic chemistry.

## RESUMEN

Los sistemas hidrotermales se han propuesto como entornos favorables en la Tierra primitiva, en los cuales podrían haber ocurrido procesos de evolución química. La presencia de minerales y un flujo continuo de energía se destacan entre las condiciones más notables en dichos entornos. En esta investigación se estudió la descomposición de dos ácidos orgánicos. La radiación ionizante y el calor fueron las fuentes de energía seleccionadas para las pruebas de descomposición, ya que ambas están presentes de forma natural en los sistemas hidrotermales y, probablemente, estuvieron presentes en la Tierra primitiva. La radiación podría provenir de elementos inestables en minerales y el calor es la fuente de energía más abundante en los sistemas hidrotermales. Dado que los minerales juegan un papel clave en los experimentos de química prebiótica y son un componente esencial en ambientes hidrotermales, se probó el papel del olivino en la descomposición de los ácidos. Los resultados indican que ambos ácidos orgánicos se descomponen altamente cuando se irradian o se calientan. La radiación es más eficaz que el calentamiento para descomponer los ácidos carboxílicos y formar otros. Curiosamente, la presencia de olivino afecta la descomposición tanto en muestras calentadas como irradiadas, ya que tanto la velocidad de descomposición como la cantidad y tipo de productos varían en comparación con los experimentos sin el mineral. En todas las muestras se siguió la formación de otros ácidos carboxílicos. Se detectaron el ácido succínico, tricarballílico, cítrico y carboxisuccínico en experimentos de radiólisis de ácido acético. La radiólisis del ácido fórmico produjo oxálico y tartrónico. El calentamiento de las soluciones de ácido acético formó los ácidos succínicos, tricarballílico, cítrico y carboxisuccínico. Sin embargo, el calentamiento del ácido fórmico solo generó ácido oxálico. La presencia de olivino afectó la cantidad y el tipo de ácidos carboxílicos formados por la radiación y experimentos sobre calentamiento. Los sistemas hidrotermales naturales son entornos complejos y en ellos están presentes muchas variables. Nuestros resultados refuerzan la idea de que es necesaria una combinación de variables para una mejor simulación de estos entornos en experimentos de química prebiótica. Todas las variables podrían haber afectado las reacciones químicas prebióticas; y, por lo tanto, el papel de los sistemas hidrotermales en la química prebiótica podría ser mucho más complejo de lo que se pensaba.

**Palabras clave:** Sistemas hidrotermales, radiación ionizante, energía térmica, ácido acético, ácido fórmico, química prebiótica.

## 1. Introduction

The emergence of life on Earth is thought to have been preceded by a period of interactions among the ocean, the lithosphere and the atmosphere; as a result of such interactions organic molecules originated from inorganic precursors, which is a set of processes collectively labeled as “chemical evolution” (Lemmon, 1970; Malaterre, 2015). These processes led to the generation of the organic basis of life. It has been proposed that a heterogeneous and inorganic system should have guided the increase in complexity of those molecules.

The chemical reactions that gave way to complex organic matter could have occurred on different environments; among them on hydrothermal systems. A hydrothermal system, either submarine or subaerial, is an environment in which hot fluids circulate through permeable or fractured rocks and generates in a broad variety of geological settings (Pirajno, 2009).

Because of their geochemical properties, hydrothermal vents systems (HVS) were proposed as environments where prebiotic chemical evolution could have occurred (Corliss *et al.*, 1980, 1981; Baross and Hoffman, 1985; Staudigel, 2003; Colín-García *et al.*, 2016, 2018; Westall *et al.*, 2018). Among the most conspicuous variables present on those environments, energy sources, mineralogical diversity, and physicochemical gradients (pH, temperature, Eh) involved in abiotic organic synthesis, were probably also relevant in a prebiotic scenario.

The main source of energy in hydrothermal systems is noticeably thermal (Miller and Urey, 1959; Baross and Hoffman, 1985; Santosh *et al.*, 2017); geological processes imply the generation of a variety of temperature gradients through the water column and host rocks (Colín-García *et al.*, 2016, 2018). These temperature gradients support the hypothesis that prebiotic chemistry could have occurred in hydrothermal systems (Corliss *et al.*, 1981; Colín-García *et al.*, 2016, 2018). Besides thermal energy, radiation -in particular, ionizing energy- holds up in HVS. This energy was much more abundant on the early Earth ( $3 \times 10^{18}$  J / year at one-kilometer depth) about 4,000 Ma (Garzón

and Garzón, 2001). Ionizing radiation could have come from the decay of radioactive elements that occur naturally in many minerals, and also from radioactive ions dissolved in water, such as  $^{40}\text{K}$  (Draganić *et al.*, 1991) and from cosmic radiation (Draganić and Draganić 1978).

The possible role of solid surfaces (minerals and rocks) in promoting or harboring reactions that preceded life was crucial (Bernal, 1951; Rimola *et al.*, 2019). Minerals could have protected organics against the decomposition induced by energy present on the environment; they could also concentrate or accumulate organics and catalyze polymerization reactions, by inducing a molecular rearrangement (Hashizume, 2015). The first minerals used as models to carry out prebiotic simulation experiments were clays (Bernal, 1951), and they remain the most common minerals used in experiments related to the simulation of primitive environments (Bernal, 1951; Lahav and White, 1980; Rao *et al.*, 1980; Negrón-Mendoza *et al.*, 2004a; Hashizume, 2012). These minerals are widely diversified on the Earth's surface and have a strong affinity for organic matter (Negrón-Mendoza *et al.*, 2004b; Ferris 2005). Other silicates, such as quartz (*i.e.* Bonner, *et al.* 1975; Zaia *et al.*, 2018) or feldspar (for example, Smith, 1998; Parsons *et al.*, 1998; Rimola *et al.*, 2007), have been deemed important in prebiotic chemistry studies, since silicates, as a group, constitute over 90% of the mantle and crustal rocks (Dana *et al.*, 1979).

Olivine is a silicate widely distributed on Earth. The magnesium end member of the olivine series (forsterite,  $\text{MgSiO}_4$ ) is the main constituent of Earth's mantle (Smyth and Hazen, 1973; Deer *et al.*, 1982). One of the most important reservoirs of olivine is oceanic crust, which is essentially composed of basalt, and olivine is the most important component of this rock (up to 60 %). Besides, it is likely that olivine rich-ultramafic rocks hosted hydrothermal systems in early Earth (Russell *et al.*, 2010).

Carboxylic acids are molecules that could have been easily synthesized at the Earth's primitive surface (Kitadai and Maruyama, 2018), and they are subject of studies in diverse prebiotic exper-

iments (Negrón-Mendoza and Ponnamparuma, 1976; Cody *et al.*, 2001; Guzman and Martin, 2009). The simplest molecules belonging to this group are acetic and formic acid. Formic acid (HCOOH) is the simplest organic acid; in living organisms, it participates in different cellular metabolic pathways to obtain energy through fermentation (McKee and McKee, 2003). The second simplest carboxylic acid is acetic (CH<sub>3</sub>COOH), an important precursor in the cellular respiration cycle. It has been widely studied in prebiotic simulations using ionizing radiation as energy source (Calvin, 1956; Negrón-Mendoza, 1980). Given the importance of carboxylic acids in biological processes, authors such as Ferris (1992) and Simoneit (2004), have studied the behavior of carboxylic acids under hydrothermal conditions.

The chemical reactions occurring at HVS are complex now and it is expected that prebiotic reactions on early Earth were too. In order to contribute to the understanding of the role of those systems on prebiotic chemistry, simple experiments have been designed. In this research the decomposition of two carboxylic acids (formic and acetic acids) exposed to conditions resembling those present on HVS (energy sources and mineral) was studied. Firstly, the decomposition of organic acids exposed to different energy sources (thermal and ionizing energy) was evaluated; later, the effect of a mineral (olivine) was tested in order to determine how it affects the decomposition and the formation of other carboxylic acids; and, finally, the relevance in prebiotic chemistry is discussed.

## 2. Materials and methods

Glassware was cleaned out with a hot mixture of nitric and sulphuric acids, according to radiation chemistry procedures (O'Donnell and Sangster, 1970). Additionally, the water used for all the experiments was triple distilled, since impurities in the solution strongly influence the radiolysis products.

### 2.1. MINERAL CLEANING AND CHARACTERIZATION

Olivine (a mixture of different grain sizes) was cleaned to remove any organic residue, first with an acidic (HNO<sub>3</sub>, 3 %), and then with a basic solution (KOH, 3 %), finally it was rinsed with triple distilled water and dried at room temperature. After that, olivine was characterized by scanning electron microscopy in a JEOL JXA-8900R by EDS (X-ray scatter spectrometry) at 20 kV for qualitative characterization, and WDS (X-ray wavelength dispersion spectrometry), at the Laboratory of Petrology (LUP) of the Geophysics Institute, UNAM. For WDS analysis thin sheets of the mineral were prepared. Selected points were analyzed to quantify the elemental content.

### 2.2. SOLUTIONS

Solutions of organic acids were prepared in triple distilled water: a solution of acetic acid (Baker, purity  $\geq 97.7$  %) at 0.01 mol·L<sup>-1</sup>, and one of formic acid (Aldrich, purity  $\geq 95$  %) at 0.3 mol·L<sup>-1</sup>. These concentrations were selected based on the detection limit of the analytical techniques used.

### 2.3. RADIOLYSIS EXPERIMENTS

Two different experiments were carried out. The first contained only the organic molecule in solution, the other the organic acid in solution and olivine fragments.

**Solution samples.** 5 mL of each organic acid solution (acetic or formic) were placed in glass ampoules. All samples were degassed by bubbling argon for 15 minutes; after that, samples were irradiated. Irradiation was done in a gamma ray source, originated from <sup>60</sup>Co (Gamma-beam 651-PT, at the Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM). The dose was estimated by a ferrous sulphate-copper sulphate dosimeter (the Fricke Dosimeter). The samples were exposed to different doses (until 185 kGy).

**Mineral containing samples.** Heterogeneous samples, those containing olivine, were prepared by mixing in glass ampoules 1 g of the

mineral with 5 mL of the organic acid solution. Samples were also bubbled with argon for 15 minutes and then sealed. The pH of samples was measured before and after irradiation.

#### 2.4. THERMOLYSIS EXPERIMENTS

A heating system was used, this consisted of a glass recirculation appliance, containing toluene (b. p. 95 °C) as the heating fluid. After 35 minutes of heating (at a rate of 2°C·min<sup>-1</sup>) the final temperature was reached, then it was hold. Samples were placed just when this temperature was reached.

**Solution samples.** 3 mL of each solution (acetic 0.01 mol·L<sup>-1</sup> or formic 0.3 mol·L<sup>-1</sup>) were put in glass tubes, samples were bubbled with argon before heating and ampoules were sealed. Samples were heated at 95 °C for different time intervals (24, 48, 96, and 120 h).

**Mineral containing samples.** The samples were prepared by adding 1 g of mineral into 5 mL of solution. Samples were degassed with argon (bubbling 15 minutes); and then they were heated in the same way as solution samples.

#### 2.5. ANALYSIS OF SAMPLES

In order to follow up the decomposition of the molecule, samples were analyzed by liquid chromatography on an HPLC system (515-pump from Waters® Corp.), coupled with a Single Quadrupole Mass Detection system (SQ-2 manufactured by Waters Corp.), and an electro spray ionization instrument in negative mode (ESI<sup>-</sup>). The specific conditions of analysis for both acids are described in next paragraphs.

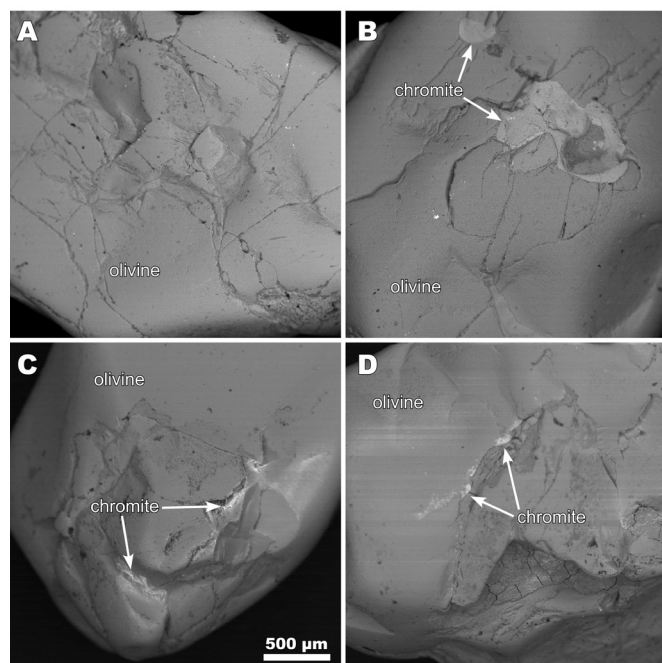
**Acetic acid.** The working conditions were adjusted for capillary of 1.73 kV, cone of 21 V, at a temperature of 350 °C, a desolvation gas flow of 650 L/h, a Symmetry C18 column (4.6 x 75mm, 3.5 µm spherical particle size, by Waters® Corp.) under an isocratic elution of a mobile phase (100 % HPLC/MS water at pH=7), and at flow of 0.3 mL/min. A sample volume (20 µL) was injected using a loop.

**Formic acid.** The working conditions were adjusted for capillary of 1.58 kV, cone of 19 V, at a temperature of 350 °C, a desolvation gas flow of 650 L/h, a Symmetry C18 column (4.6 x 75mm, 3.5 µm spherical particle size, by Waters® Corp.) was used under an isocratic elution of a mobile phase (50 % HPLC-MS methanol and 50 % HPLC-MS water at pH=7), and at flow of 0.3 mL/min. A sample volume (20 µL) was injected using a loop. The products of radiolysis were detected by HPLC-MS following the molecular ion of produced species.

### 3. Results

#### 3.1. OLIVINE CHARACTERIZATION

According to the results, olivine appertains to the end member forsterite, since magnesium is in greater proportion (49 %) than the iron (10.33 %) (Deer *et al.*, 1982). Analyses also indicate that olivine contains inclusions of chromite (Figure 1), which is very common on the mineral (Kamenetsky *et al.*, 2002; Spandler *et al.*, 2007). Other elements were found in the sample, such as nickel (0.43 %) and manganese (0.14 %).

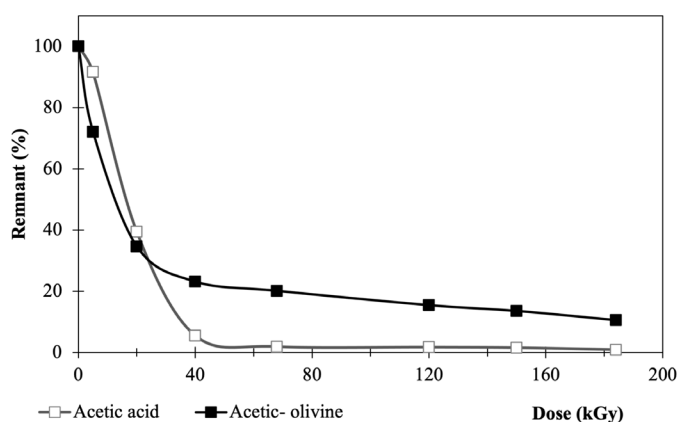


**Figure 1** Photomicrographs of olivine samples, chromite inclusions are shown.

### 3.2. RADIOLYSIS

In general, when the two acids were exposed to ionizing radiation there is decomposition as the dose increases. Nonetheless, the decomposition is different for both systems.

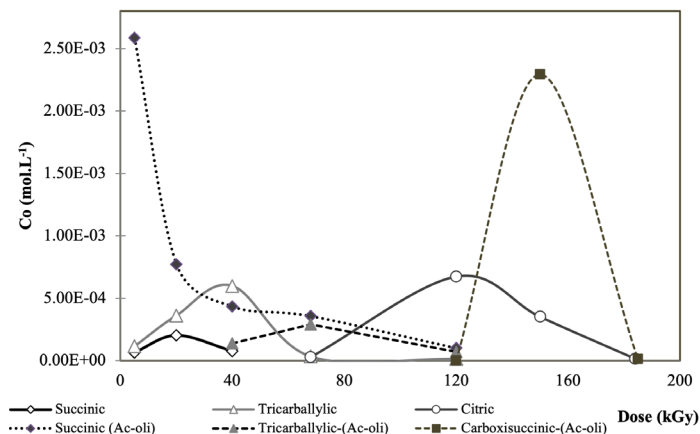
**Acetic acid radiolysis.** In the case of acetic acid, as dose increases decomposition of the molecule also does. At 185 kGy (the higher dose) the acetic solution shows the maximum decomposition, and only 0.85 % of the acid was recovered. In the case of the system including olivine the amount recovered is higher at the same dose, and 10 % is recovered (Figure 2).



**Figure 2** Acetic acid remnant in homogeneous (□ Acetic acid solution) and heterogeneous (■ Acetic-olivine) samples exposed to ionizing radiation (up to 185 kGy). As dose increases decomposition of the molecule occurs, decomposition is higher in homogeneous samples, without the mineral.

The formation of some radiolytic products from acetic acid irradiation was also confirmed by HPLC-MS (Figure 3). The main product from radiolysis of acetic acid is acetaldehyde, as previously reported (Negrón-Mendoza and Navarro-González, 1990) but it was not quantified here, since we were interested in detecting the formation of other carboxylic acids. The mineral influences the decomposition rate of acetic acid, and the formation of products. Succinic, tricarballic, and citric acid were formed from acetic acid solutions irradiation (Tables 1 and 2). There is a succession of products, firstly succinic acid is formed at low concentration and low radiation doses; then starts the formation of tricarballic acid; and, finally

citric acid is formed at higher concentrations (on the order of  $10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>).



**Figure 3** Dynamic formation of carboxylic acids resulted from the radiolysis of acetic acid solutions as a function of dose. The formation is shown in mol·L<sup>-1</sup>. Data show the behavior of samples irradiated in solution (solid lines) or with olivine (dashed lines). In the first case, the formation of succinic, tricarballic and citric acid was confirmed. While, in the samples irradiated with the mineral, succinic, tricarballic and carboxisuccinic acid were formed.

**Table 1.** Carboxylic acids formed by the radiolysis of acetic acid solutions. The concentration is shown in (mol·L<sup>-1</sup>).

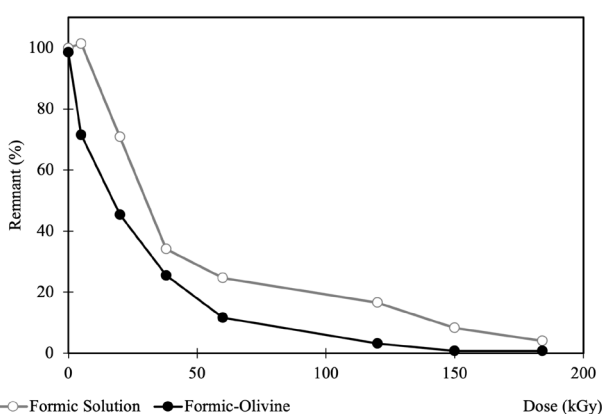
Dose (kGy)	Carboxylic acid Co (mol·L <sup>-1</sup> )		
	Succinic	Tricarballic	Citric
0	--	--	--
5	6.618 x 10 <sup>-5</sup>	1.154 x 10 <sup>-4</sup>	--
20	2.045 x 10 <sup>-4</sup>	3.619 x 10 <sup>-4</sup>	--
40	7.667 x 10 <sup>-5</sup>	5.989 x 10 <sup>-4</sup>	--
68	--	3.432 x 10 <sup>-5</sup>	3.011 x 10 <sup>-5</sup>
120	--	1.558 x 10 <sup>-5</sup>	6.741 x 10 <sup>-4</sup>
150	--	--	3.519 x 10 <sup>-4</sup>
185	--	--	1.619 x 10 <sup>-5</sup>

**Table 2.** Carboxylic acids formed by the radiolysis of acetic acid with olivine. The concentration is shown in (mol·L<sup>-1</sup>).

Dose (kGy)	Carboxylic acid Co (mol·L <sup>-1</sup> )		
	Succinic	Tricarballic	Carboxisuccinic
0	--	--	--
5	2.59 x 10 <sup>-3</sup>	--	--
20	7.73 x 10 <sup>-4</sup>	--	--
40	4.35 x 10 <sup>-4</sup>	1.38 x 10 <sup>-4</sup>	--
68	3.57 x 10 <sup>-4</sup>	2.91 x 10 <sup>-4</sup>	--
120	1.01 x 10 <sup>-4</sup>	7.04 x 10 <sup>-4</sup>	--
150	--	--	2.29 x 10 <sup>-3</sup>
185	--	--	1.12 x 10 <sup>-5</sup>

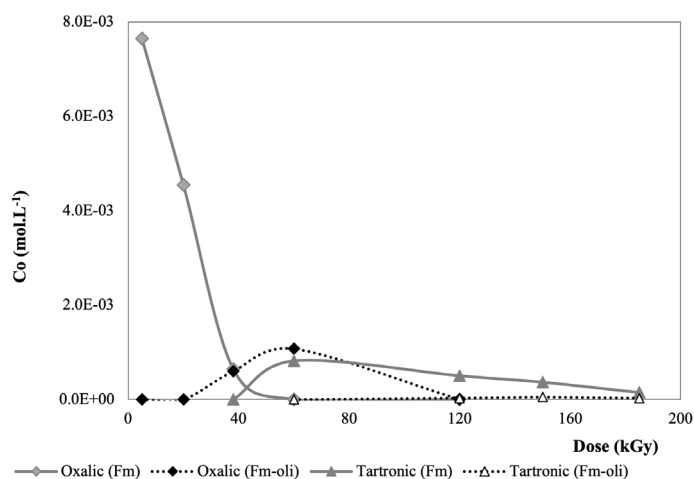
**Note:** The formation of carboxisuccinic acid occurs, and citric acid is not formed.

**Formic acid radiolysis.** As dose increases, decomposition of the molecule arises; the decomposition rate suggests that this acid is highly sensitive to radiation. There is a difference among the samples irradiated in solution and those containing the mineral. The presence of the mineral, in this case, accelerates decomposition (Figure 4); and at 150 kGy there is no more formic acid in solution. At the same dose, 8 % of the carboxylic acid is recovered in the irradiated mineral free samples.



**Figure 4** Formic acid recovery in homogeneous (○ Formic Solution) and heterogeneous (● Formic-Olivine) samples exposed to ionizing radiation (up to 185 kGy).

In the case of formic acid irradiation, only two carboxylic acids were detected and quantified: oxalic and tartronic (Figure 5). The production of those carboxylic acids was higher in irradiated solutions without the mineral (Tables 3 and 4).



**Figure 5** Carboxylic acids formed by the radiolysis of formic acid. Oxalic and tartronic acid are formed both in experiments with olivine [dashed lines: Oxalic (Fm-oli); Tartronic (Fm-oli)] and without the mineral [continuous lines: Oxalic-(Fm), Tartronic (Fm)].

**Table 3.** Carboxylic acids formed by the radiolysis of formic acid solutions. The concentration is shown in (mol·L<sup>-1</sup>).

Dose (kGy)	Carboxylic acid formed	
	Oxalic	Tartronic
0	-	-
5	7.649 x 10 <sup>-3</sup>	1.154 x 10 <sup>-4</sup>
20	4.548 x 10 <sup>-3</sup>	3.619 x 10 <sup>-4</sup>
38	6.493 x 10 <sup>-4</sup>	5.989 x 10 <sup>-4</sup>
60	-	3.432 x 10 <sup>-5</sup>
120	-	1.558 x 10 <sup>-5</sup>
150	-	-
185	-	-

**Table 4.** Carboxylic acids formed by the radiolysis of formic acid solutions with olivine. The concentration is shown in (mol·L<sup>-1</sup>).

Dose (kGy)	Carboxylic acid formed	
	Oxalic	Tartronic
0	-	-
5	-	-
20	-	-
38	5.973 x 10 <sup>-4</sup>	-
60	1.076 x 10 <sup>-3</sup>	-
120	-	2.858 x 10 <sup>-5</sup>
150	-	5.286 x 10 <sup>-5</sup>
185	-	2.799 x 10 <sup>-5</sup>

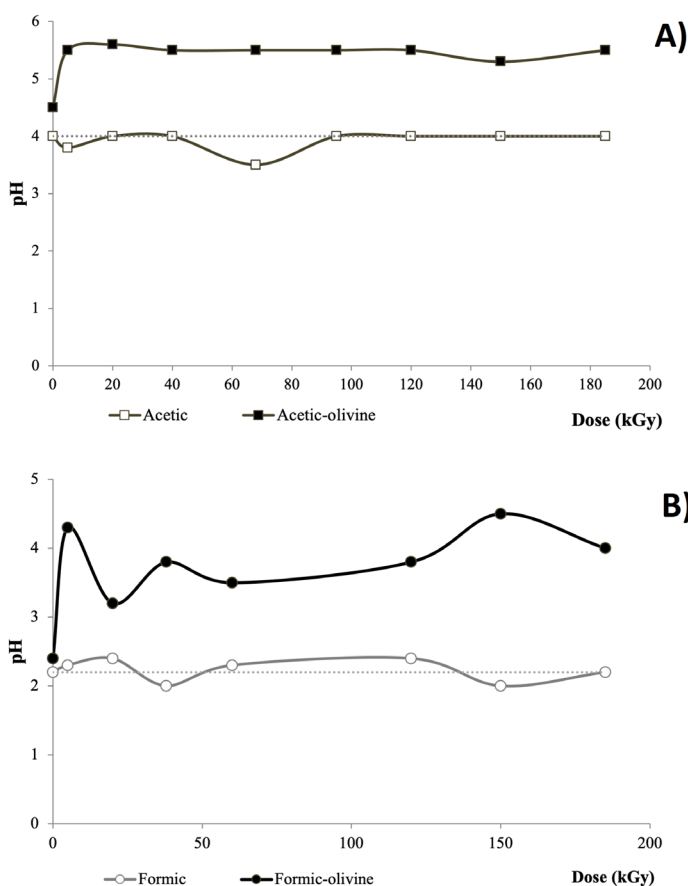
**G<sub>0</sub> values.** The G value is the number of molecules destroyed by 100 eV (Spinks and Wood 1990). We calculated the G<sub>0</sub> value for all systems, values are shown in Table 5. The values indicate that in solution acetic acid (G<sub>0</sub>=3.28) is more labile than formic acid (G<sub>0</sub>=1.45). It is also noticeable that the mineral affects the radiolysis of both organic acids; it reduces slightly the decomposition in the case of acetic acid with olivine (G<sub>0</sub>=3.02); and it strongly increases decomposition of formic acid (G<sub>0</sub>=4.13).

**Table 5.** Calculated G<sub>0</sub> values for the studied systems.

System	G <sub>0</sub>
Acetic acid	3.28
Acetic acid-olivine	3.02
Formic acid	1.45
Formic acid-olivine	4.13



**pH variation.** Differences on pH values bring us some clues about the chemical changes in the irradiated samples. In Figure 6 the pH values are shown for all studied systems. All olivine bearing samples show a pH increase. After irradiation, some samples show small pH variations. In the case of acetic acid solutions, there is a decrement in pH after irradiation. For formic acid, a slightly increment is noticeable.

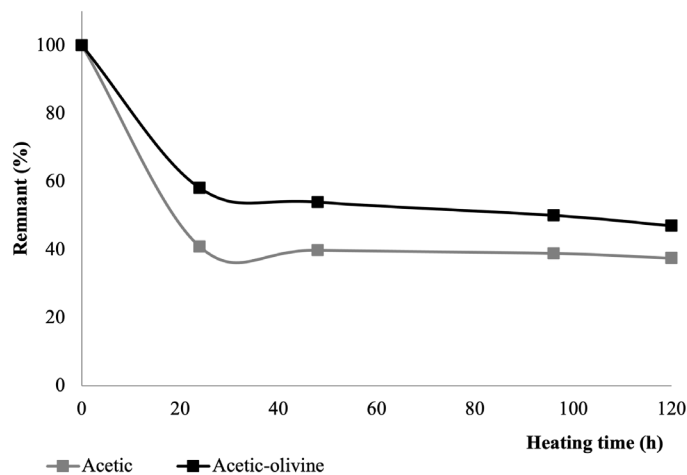


**Figure 6** pH variation in irradiated samples; (A) acetic acid (0.01 mol·L<sup>-1</sup>) and (B) formic acid (0.3 mol·L<sup>-1</sup>). The dashed line is the reference value for a solution of non-irradiated carboxylic acid.

### 3.3. THERMOLYSIS

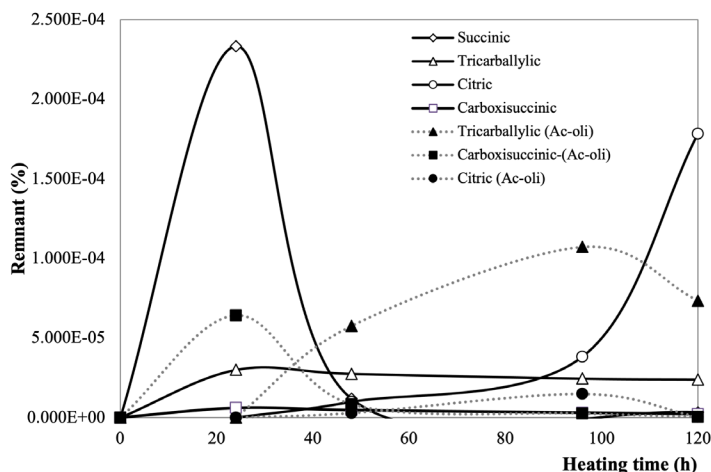
**Acetic acid thermolysis.** The heating of samples at 95 °C produced the decomposition of acetic acid, in both free solutions, and in presence of the mineral (Figure 7). After 120 h of heating, 37 % of the acid is recovered in samples

that contained only acetic acid; while the presence of olivine produces a minor decomposition; and at the same heating time, 46 % of the acid was recovered.



**Figure 7** Decomposition of acetic acid (at 95°C) as a function of heating time. The thermolysis with and without olivine is shown.

The thermolysis of acetic acid also generates other carboxylic acids (Figure 8). In the case of solutions of acetic acids, succinic, tricarballic, carboxisuccinic and citric acids were formed (Table 6). In the case of samples containing olivine, succinic acid was not formed (Table 7).



**Figure 8** Carboxylic acids formed by acetic acid thermolysis: succinic, tricarballic, citric and carboxisuccinic acids were detected. Succinic acid is formed only in thermolysis experiments without olivine. Continuous lines show products formed by the thermolysis of acetic acids solutions. Dashed lines show the products formed in experiments with the mineral.

Table 6. Carboxylic acids formed by the thermolysis of acetic acid solutions.

Time (h)	Carboxylic acid Co (mol L <sup>-1</sup> )			
	Succinic	Tricarballilic	Citric	Carboxisuccinic
0				
24	2.333 x 10 <sup>-4</sup>	2.998 x 10 <sup>-5</sup>		6.178 x 10 <sup>-6</sup>
48	1.182 x 10 <sup>-4</sup>	2.752 x 10 <sup>-5</sup>	9.941 x 10 <sup>-6</sup>	4.790 x 10 <sup>-6</sup>
96		2.448 x 10 <sup>-5</sup>	3.825 x 10 <sup>-5</sup>	3.084 x 10 <sup>-6</sup>
120	3.288 x 10 <sup>-6</sup>	2.391 x 10 <sup>-5</sup>	1.783 x 10 <sup>-4</sup>	2.247 x 10 <sup>-6</sup>

Table 7. Carboxylic acids formed by the thermolysis of acetic acid solutions in contact with olivine.

Time (h)	Carboxylic acid Co (mol L <sup>-1</sup> )		
	Tricarballilic	Citric	Carboxisuccinic
0			
24			6.426 x 10 <sup>-5</sup>
48	5.750 x 10 <sup>-5</sup>	2.768 x 10 <sup>-6</sup>	8.307 x 10 <sup>-6</sup>
96	1.072 x 10 <sup>-4</sup>	1.485 x 10 <sup>-5</sup>	2.593 x 10 <sup>-6</sup>
120	7.349 x 10 <sup>-5</sup>	2.763 x 10 <sup>-7</sup>	3.121 x 10 <sup>-7</sup>

**Formic acid thermolysis.** In the case of formic acid thermolysis, decomposition was observed as a function of heating time (Figure 9). The system without olivine shows the higher decomposition, at 120 h of heating only 5 % remains. In this case, only oxalic acid was formed (Table 8). Given that formaldehyde is reported as a product in the decomposition of formic acid by thermolysis (Nelson and Engelder, 1926) an internal standard test was injected to check the presence of this molecule. The results indicate that formaldehyde is produced by heating, but it was not possible to quantify the formation of this molecule (results are not shown).

**pH variation.** The changes in the pH of the heated samples were recorded (Figure 10). Olivine generates an increment of pH in all samples. Like in radiolysis experiments, the higher change occurred in the formic-olivine system that increased from 2.2 to 4.

Table 8. Production of oxalic acid by the thermolysis of formic acid solutions.

Heating time(h)	Oxalic Co (mol L <sup>-1</sup> )	
	In solution	With olivine
0		
24	2.824 x 10 <sup>-3</sup>	6.232 x 10 <sup>-4</sup>
48	9.136 x 10 <sup>-3</sup>	9.158 x 10 <sup>-4</sup>
96	6.919 x 10 <sup>-3</sup>	1.419 x 10 <sup>-3</sup>
120	5.462 x 10 <sup>-3</sup>	4.147 x 10 <sup>-3</sup>

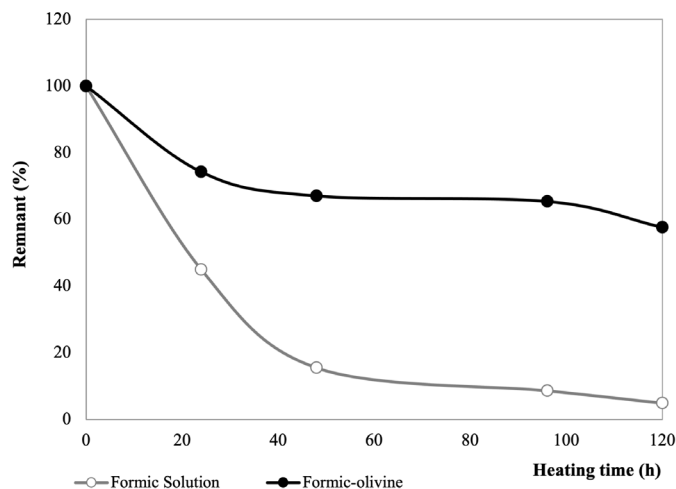


Figure 9 Remnant of formic acid (95 °C) as a function of heating time. Decomposition of formic acid in homogeneous (○ Formic solution) is higher compared to heterogeneous samples (● Formic-olivine).

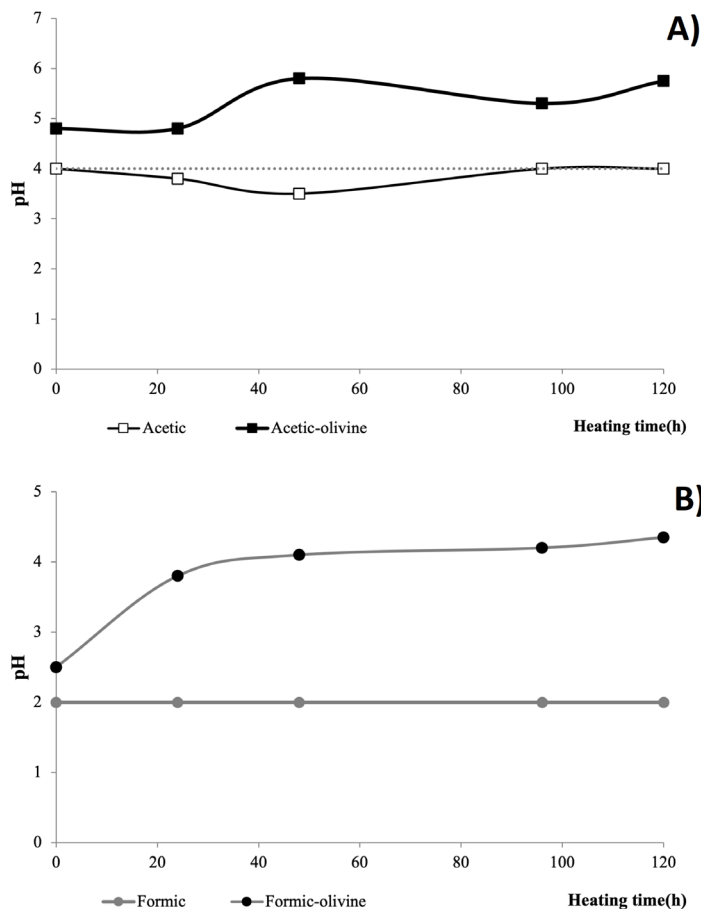


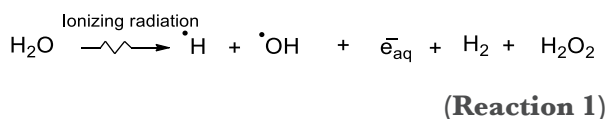
Figure 10 pH variation in thermolysis experiments. (A) acetic acid (0.01 mol L<sup>-1</sup>) and (B) formic acid (0.3 mol L<sup>-1</sup>). The dashed line is the reference value for a solution of non irradiated carboxylic acid.

## 4. Discussion

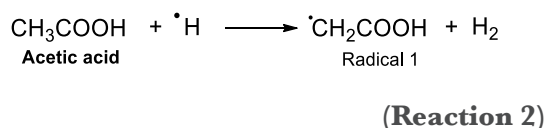
### 4.1. RADIOLYSIS

**Acetic acid.** The interaction of radiation with acetic acid induces a highly decomposition of the molecule and it has been well studied (Burr, 1957; Neta, *et al.*, 1969; Lukáč *et al.*, 1972; Josimović and Draganić, 1973; Josimović *et al.*, 1976). Decomposition of this acid leads mainly to the formation of other carboxylic acids, among them: succinic, malonic, tricarballic, citric, isocitric, beta hydroxyl-betamethylglutaric, and aconitic (Neta *et al.*, 1969; Josimović and Draganić, 1973; Navarro-González *et al.*, 1990; Criquet and Leitner, 2011). In this research succinic, malonic, tricarballic, and citric acid were identified at low concentrations (up to  $10^{-4}$  mol·L). All these organic molecules are involved in one of the most important metabolic pathways for living beings, the Krebs cycle. Therefore they are relevant compounds for understanding the evolution of organic molecules on early Earth (Negrón-Mendoza and Ponnampertuma, 1976; Negrón, 1980; Gordeev *et al.*, 2007).

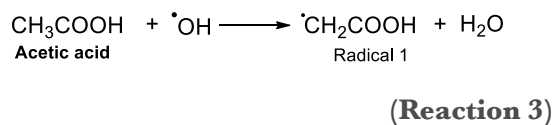
The formation of these molecules can be explained, in principle, by the formation of reactive species from the radiolysis of water. On solution, the most abundant component is water, and then radiation interacts mainly with those molecules. The species formed by the radiolysis of water (Reaction 1) play a decisive role in the decomposition of carboxylic acids and their products (Negrón-Mendoza, 1980; Ferradini and Jay-Gerin, 2000). Water radiolysis generates two different species: molecules ( $H_2$  and  $H_2O_2$ ) and radicals ( $\bullet H$ ,  $\bullet OH$ ,  $e_{aq}^-$ ) (Reaction 1); these last react with the dissolved molecules and are the main responsible in the formation of products through decomposition, abstraction, dimerization, deprotonation, isomerization and oligomerization reactions (Navarro-González *et al.*, 1990).



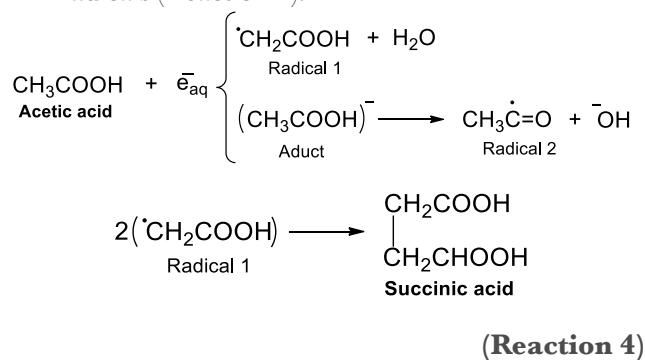
The reaction mechanism of acetic acid radiolysis that has been detailed elsewhere (*i.e.* Josimović *et al.*, 1976; Negrón-Mendoza, 1980; Navarro-González *et al.* 1990; Spinks and Woods, 1990) explains the formation of the carboxylic acids identified in this work. Radicals  $\bullet H$ ,  $\bullet OH$ , and  $e_{aq}^-$  are the species that react with the acid and produce other molecules. For example, the interaction of radical  $\bullet H$  with the molecule of acetic acid through an abstraction reaction produces molecular hydrogen and a radical ( $\bullet CH_2COOH$ , Radical; see Reaction 2).



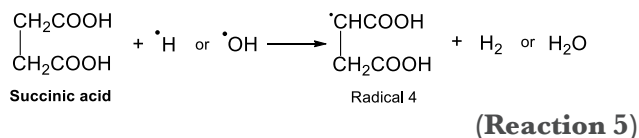
The radical  $\bullet OH$  also affects the molecule of acetic acid and generates a water molecule and the Radical 1 (Reaction 3).



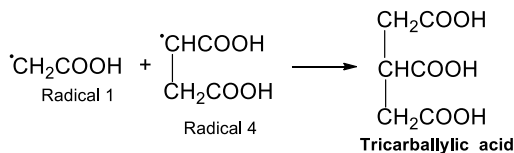
Later, the formation of succinic acid came from the dimerization reaction between  $\bullet CH_2COOH$  radicals (Reaction 4).



Already formed, succinic acid could react with  $\bullet H$  or  $\bullet OH$  radicals and form the Radical 4, hydrogen and water (Reaction 5).

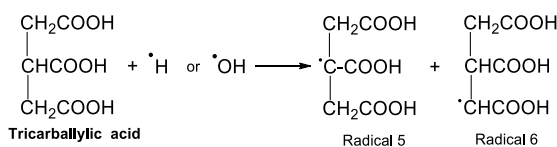


Radical 1 can also react with other radicals (Radical 4) and form tricarballic acid (Reaction 6).



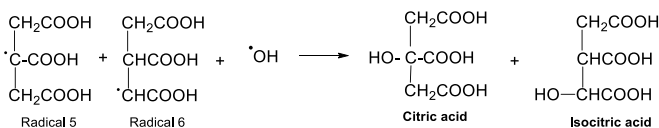
**(Reaction 6)**

The trycarballic acid reacts with the radicals  $\cdot\text{H}$  or  $\cdot\text{OH}$  and forms other radicals (Radical 5 and 6; see Reaction 7).



**(Reaction 7)**

These radicals react with radical  $\cdot\text{OH}$  and form citric and isocitric acids (Reaction 8).



**(Reaction 8)**

Decarboxylation is one of the most common ways of breaking down carboxylic acids (Cruz-Castañeda *et al.*, 2014; Cruz-Castañeda, 2019). The decarboxylation of acetic acid leads to the formation of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ ; even if it was not possible to quantify their formation in our experiments, we observed the formation of gas bubbles in the samples, probably related to the production of those gases. The formation of  $\text{CO}_2$  could explain the formation of carboxisuccinic acid.

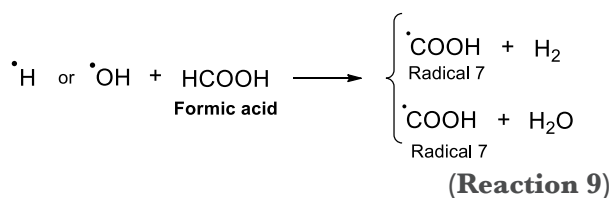
Criquet and Leitner (2011) studied the radiolysis of acetic acid at variable doses up to 5 kGy. These authors highlight that pH has an effect in decomposition; at pH 4.5 the greatest degradation was observed due to the reaction rate constant between acetate and hydroxyl radicals. Interestingly, in the system studied by Criquet and Leitner (2011) they suggest that acetic acid is attacked mainly by the hydroxyl radical. This reaction could

produce oxalic acid, which is extremely reactive and difficult to detect in such system (Carota *et al.*, 2015; Botta *et al.*, 2017).

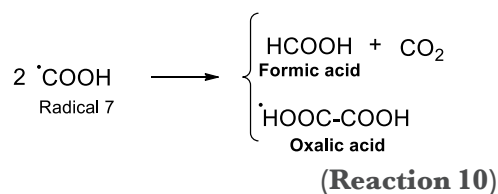
**Formic acid.** Like acetic acid, its decomposition by radiolysis has been studied in different experiments (Adams and Hart, 1962; Neta *et al.*, 1969; Ayscough *et al.*, 1971; Josimović and Draganić, 1973; Spinks and Woods, 1990). The irradiation of solutions of formic acid, ( $10^{-4}$  to  $10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>) with gamma rays, produces  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  as unique gaseous products, and in equal yields (Fricke *et al.*, 1938). In this research, the formation of those gases was not followed, since we were interested in the formation of other carboxylic acids. It is well documented that the preferred route of decomposition of formic acid is by decarboxylation, and  $\text{H}_2$  is the main reaction product (Fricke *et al.*, 1938; Buxton and Sellers, 1972).

The complexity in the identification of products in the case of formic acid is related to the reactivity of the formed molecules. The radiolysis of formic acid produces formaldehyde (López-Is-las *et al.*, 2018), oxalic acid, glyoxal, and glyoxylic acid (oxoacetic) (Garrison *et al.*, 1956). The possible mechanisms that explain the formation of the identified products in this research is the following:

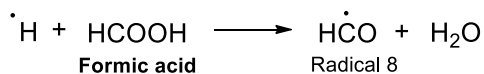
The  $\cdot\text{H}$  and  $\cdot\text{OH}$ , formed from water radiolysis, and formic acid react by an abstraction reaction (Hart, 1951; 1952; 1954a; 1954b). As a result, the radical  $\cdot\text{COOH}$  (Radical 7) is formed (Reaction 9).



The  $\cdot\text{COOH}$  is essential for the formation of some of the identified products. Oxalic acid results from the dimerization reaction of this radical (Reaction 10).

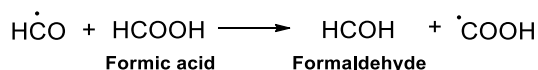


The  $\bullet\text{H}$  species of water, can also react with formic acid, but in this case it subtracts an OH from the molecule; in consequence, the  $\bullet\text{HCO}$  radical and molecular water are formed (Reaction 11).



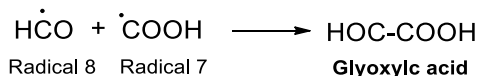
(Reaction 11)

The  $\bullet\text{HCO}$  radical is important since it determines the formation of formaldehyde and glyoxylic acid (Juppe *et al.*, 1968; Spinks and Woods, 1990). The radical  $\bullet\text{HCO}$  reacts with formic acid (HCOOH), and leads to the formation of formaldehyde and other radical ( $\bullet\text{COOH}$ , see Reaction 12).



(Reaction 12)

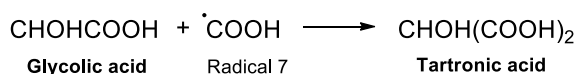
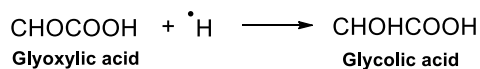
This radical ( $\bullet\text{COOH}$ ) and the  $\bullet\text{HCO}$  react to form glyoxylic acid (Reaction 13).



(Reaction 13)

Although, formaldehyde is a highly volatile chemical compound (Atkins and de Paula, 2008) its formation was observed by HPLC (by co-injection), unfortunately we could not quantify it. An interesting point is that formic acid can be regenerated from formaldehyde, a highly reactive intermediate (Smithies and Hart, 1960; López-Islas *et al.*, 2018).

Once glyoxylic acid is formed (Reaction 13), it can react with  $\bullet\text{H}$  and form glycolic acid. This last then reacts with Radical 7, forming tartronic acid (Reaction 14).

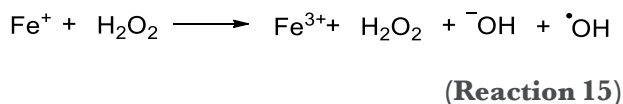


(Reaction 14)

**Effect of the mineral on radiolysis of the organic acids.** The presence of the mineral affects the decomposition of both molecules. In the case of acetic acid, the decomposition in presence of olivine is smaller than in samples irradiated without the mineral. In the case of formic acid, decomposition is accelerated in presence of the mineral. Accordingly, the mineral plays a fundamental, albeit opposite, roles in the radiolysis of organic acids.

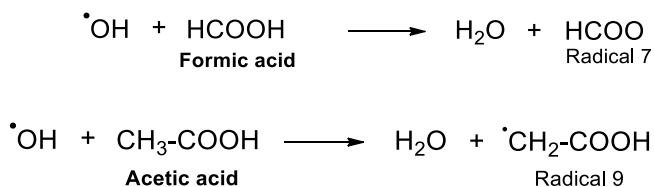
When gamma radiation (up to 1 kGy) interacts with olivine, a series of changes in the mineral occurs, and some of them affect the volume of the unit cell, such as lattice vibrations and small deformations (Kądziołka-Gaweł *et al.*, 2018). In our experiments, the dose was much higher (up to 184 kGy) than in the work of Kądziołka-Gaweł *et al.* (2018); in consequence, the effects in olivine, reported by such authors, are possible in this case as well. The continuous irradiation also generates amorphization of olivine (Demyk *et al.*, 2001; Carrez *et al.*, 2002). Such changes are probably responsible for energy attenuation. When ionizing energy interacts with water and the organics, the mineral has already experienced the effect of radiation, which would partially account for the reduction in decomposition of acetic acid in solution.

The occurrence of other phenomena is also possible in the studied systems, including Fenton reactions and radical formation on silicate surfaces. Fenton reactions occur when ferrous iron ( $\text{Fe}^{2+}$ ) and hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) interact in acidic solution producing ferric iron ( $\text{Fe}^{3+}$ ), the hydroxyl radical ( $\bullet\text{OH}$ ) and hydroxyl ion ( $\text{OH}^-$ ) (Barb *et al.* 1949, 1951a and 1951b in Pignatello *et al.*, 2006; Reaction 15).



Fenton reactions could effectively occur in the studied systems, as iron ( $\text{Fe}^{2+}$ ) is abundantly found in olivine, and  $\text{H}_2\text{O}_2$  is already formed by water radiolysis. The  $\bullet\text{OH}$  radical could later react with organic compounds, as mentioned above, through H abstraction. In the case of acetic and formic

acids, H can be taken from OH bonds in both carboxylic acids, or from C-H bonds in acetic acid (Reaction 16).



**(Reaction 16)**

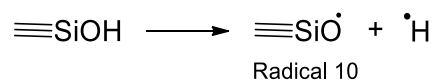
The reaction between the hydroxyl radical and the organic acid depends on the rate of reaction. The reaction between hydroxyl radical and formic acid is faster ( $k=1.6 \times 10^8 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at acidic pH, Jolly *et al.*, 1986) than the reaction rate with acetic acid ( $k=2.3 \times 10^7 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at pH 2; Dorfman and Adams, 1973), at least in one order of magnitude. Through Fenton reactions more  $\bullet\text{OH}$  radicals are produced in the medium, and this production could affect the velocity rate of decomposition of organic acids. If the mineral acts as an additional source of hydroxyl radicals, besides water, this could explain why formic acid decomposes faster in presence of olivine than acetic acid.

According to García-Guinea, *et al.* (2017), ionizing radiation also induces the formation of hydroxyl groups by dissociation of water film. Hydroxyl groups easily bond metals on the surface of the mineral, and metal cations improve the wettability of the mineral surface. This interaction is important, since olivine is rich in metals like Mg, Fe and Si. In the olivine sample Cr, Ni, and Mn are also found, and Mn could largely contribute to this behavior.

Another mechanism, such as the radical formation on silicate surfaces, involves the behavior of the mineral as a semiconductor. When a semiconductor is exposed to ionizing radiation the energy interacts with the solid. High energy radiation excites the solid (Zacheis *et al.*, 1999), thus producing the ionization of the solid and the transfer of the excitation energy to adsorbates. Ionizing radiation induces the promotion of some electrons from the valence to the conduction band, generating positive holes ( $h^+$ ) in the valence bands,

a process called charge separation. The holes ( $h^+$ ) and electrons can recombine or migrate to the surface, where they can be trapped or react with the adsorbed species (Thomas, 1993). Adsorbates can scavenge electrons or donate electrons to the holes through transfer processes. In general, the radiolysis of solids containing adsorbates produces ionic products and free radicals (Zacheis *et al.*, 1999).

Even if there is not a precise mechanism for olivine, there are studies that describe such processes for other silicates. In the case of silica gel, the homolytic scission of bonds in the surficial OH-groups leads to the formation of very reactive hydrogen stabilized on the surface layer (Kazan-sky *et al.*, 1961). This radical can later react with organics (Reaction 17).



**(Reaction 17)**

Olivine as an anhydrous mineral does not harbor hydrogen on its structure. Nonetheless, there has been demonstrated that hydrogen is already incorporated into the mineral (Bai and Kohlstedt 1992, 1993, Kohlstedt *et al.*, 1996; Kohlstedt and Mackwell 1998, 1999). Hydrogen could be associated with defects on the lattice (*i.e.* oxygen interstitials, magnesium vacancies, Bai and Kohlstedt 1992, 1993). Natural conditions could determine the incorporation of hydrogen in olivine, among them pressure, temperature, and iron content (Zhao *et al.*, 2004) since they affect hydrogen solubility. Having this into account, the production of radical  $\bullet\text{H}$  from olivine under irradiation is highly possible.

The reaction between the  $\bullet\text{H}$  radical and formic acid is faster ( $k=2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) than the same abstraction reaction with acetic acid ( $k=7.5 \times 10^4 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). This indicates that formic acid is more decomposed by either  $\bullet\text{OH}$  or  $\bullet\text{H}$  radicals. Since both radicals are present in the system, the reactions may occur at the same time.

One important finding in this research is that olivine affects the formed products both in

amount and type. Brucato *et al.* (2006) found that amorphous olivine ( $\text{MgFeSiO}_4$ ) acts as catalysis and prevents the formation of some functional groups ( $\text{NH}_3$  and  $\text{CN}^-$  molecules) and changes the relative abundance of others ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HNCO}$ ,  $\text{CO}$ ) in proton irradiation experiments of formamide (200 keV). The same authors suggest that this could be related to the charge exchange due to presence of iron and magnesium on the olivine. In the experiments shown here, olivine also acts as a selective catalyst in chemical reactions. In the case of acetic acid, olivine avoids the formation of citric acid, and promotes the formation of carboxisuccinic acid. Regarding the formic acid, the effect was quantitative, since the formed molecules (oxalic and tartronic) are produced at lower amounts (Table 4). In this case, the decomposition of formic acid is higher ( $G_0=4.13$ ), but it is not producing other carboxylic acids, probably because the decarboxylation reaction is the dominant path. Hence, we could say that olivine affects organic molecules radiolysis and formed products.

#### 4.2. THERMOLYSIS

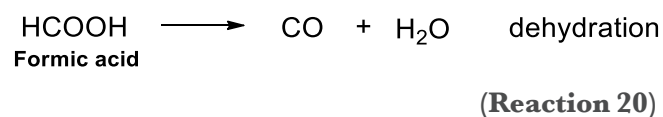
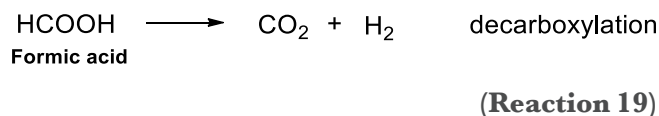
**Acetic acid.** In the case of this acid, thermal energy is also very effective in promoting decomposition. On the one hand, the solution of acetic acid showed a decomposition of 63 % after 120 h of heating (at 95 °C). On the other hand in solutions that contained the mineral decomposition was lesser (54 %). The thermolysis of acetic acid has been largely studied (Blake and Jackson, 1968; Palmer and Drummond, 1986; Bell and Palmer, 1994 and references therein).

In the thermolysis of acetic acid solutions the main reaction that occurs is decarboxylation at relatively low temperatures (<400 °C), both in aqueous solution (Blake and Jackson, 1968) and in presence of minerals, such as magnetite, synthetic pyrite, and Fe-montmorillonite (Bell *et al.*, 1994). This reaction includes a cleavage of the C-C bond, between the carbonyl group and the rest of the molecule (Bell *et al.*, 1994). The main products of decarboxylation are methane and carbon dioxide (Reaction 18).



The decarboxylation of most carboxylic acids occurs as homogeneous reactions at relatively low temperatures; acetic acid seems relatively stable to decomposition, since it is an aliphatic monocarboxylic acid, and spontaneous unimolecular decomposition does not take place easily (Bell *et al.*, 1994). It has been suggested that acetic acid could exist in a metastable state, with respect to their decomposition products (Bell *et al.*, 1994). If the reaction proceeds at high temperatures, and therefore acetic acid is in vapor phase, ketene and water are also formed, in a competing reaction to methane and carbon reaction (Mackie and Doolan, 1984).

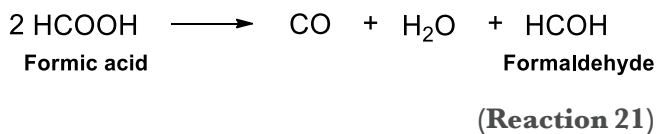
**Formic acid.** Formic acid decomposes when heated in both oxidative and non-oxidative conditions (Bjerre and Soerensen, 1992). It has been observed that this molecule decomposes by two possible pathways decarboxylation and dehydration (Akiya and Savage, 1998) Reactions 19 and 20.



Water largely influences the pathway of decomposition, and in the presence of the water decarboxylation is more favorable (Akiya and Savage, 1998), in the absence of water dehydration accomplishes. At temperatures above 300 °C the main products are  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$ , which suggests decarboxylation could be the preferred pathway for the decomposition of formic acid under hydrothermal conditions (Yu and Savage, 1998).

Most of the products formed by the decomposition of formic acid are gases. However, other

molecules are also produced by the thermolysis of formic acid. According to Nelson and Engelder (1926), in addition to the abundant formation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gases, there is formaldehyde production at temperatures below 250 °C. This last molecule is formed during the CO<sub>2</sub> condensation process (Reaction 21).



Through the secondary decomposition of formaldehyde, CO is also produced. (Nelson and Engelder, 1926; Wescott and Engelder, 1926). In addition, carboxylic acids are also formed from formic acid thermolysis. In our experiments, the formation of other carboxylic acids was followed, based on the premise that conditions on HVS could have allowed the diversification of organic matter. Two organic acids were detected: oxalic and tartronic.

**Effect of the mineral on thermolysis of the organic acids.** There is also an effect of mineral in the decomposition of both acids. In both systems, olivine induces less decomposition; in the case of acetic acid the recovered acid was 46 %; and in the case of formic acid, 57 % of the organic acid was recovered after heating. Even if the exact mechanism is not known, olivine affects decomposition.

In experiments, simulating hydrothermal conditions acetic acid decomposes, and decarboxylation reaction is favored in the presence of a catalyst (Bell *et al.*, 1994). Different catalytic surfaces have been tested, including stainless steel vessels (Kharaka *et al.*, 1983), titanium, silica, stainless steel, gold, and magnetite (Palmer and Drummond, 1986); from these studies different activation energies, dependent on the employed surface, were calculated. Stainless steel, silica, and magnetite showed clear catalytic effects (Palmer and Drummond, 1986).

When olivine is exposed to high temperatures (400–1180 °C) in air it experiences changes; in particular Fe<sup>3+</sup> is a major product at 1000 °C

(Kądziołka-Gaweł *et al.*, 2019). These changes cannot occur at low temperatures and pressures, such as those in this study. Nonetheless, it has been proposed that iron, present on surfaces, could facilitate the decarboxylation and participate in oxidation of acetic acid (Bell *et al.*, 1994). Formic acid could be metastable (in hydrothermal settings) with respect to their products, due to a high activation energy barrier, that inhibits the spontaneous decomposition (Bell and Palmer, 1994). In a computer simulation study, Laporte *et al.* (2020) found that mineral (magnesia MgO, 001) could modify the chemical equilibrium, favoring the formation of formic acid from carbon monoxide and water, just by proximity (Laporte *et al.*, 2020). In this study Laporte *et al.* (2020) suggest that the mineral/water interface favors the formation (displacing the equilibrium reaction) of the carboxylic acid. This could explain why the amount of carboxylic acids is higher in samples containing olivine, compared with those heated without the mineral.

**Relevance in prebiotic chemistry studies.** Nowadays, HVS are extremely complex systems and there converge many geochemical conditions, including different energy sources. In order to have a better understanding of the role that these systems could have played on prebiotic chemistry, it is necessary to design simple prebiotic experiments. In this study, the participation of two different energy sources on the decomposition of organic acids, and the formation of other carboxylic acids was evaluated. Both sources (radiation and heating) induce the decomposition and promote the formation of other carboxylic acids, but the effect is very different. According to our results, ionizing radiation induces a greater decomposition on the carboxylic acids, compared to the effect of thermal energy, in percentage. This fact is relevant since HVS are questioned as reasonable sites for the synthesis and stability of prebiotic molecules, due to the high temperatures hosted by them. However, as shown here, other energy sources could be as effective on promoting changes in organic matter as heat, and it is essential to explore them.



The temperature here essayed (95 °C) is relatively low, compared to the maximum found in submarine hydrothermal systems (up to 350 °C). However, it is necessary to remind that on natural HVS temperature gradients are present, both in space and time; in other words, high temperatures are neither static nor uniform across a system. Those temperature gradients could have provided the necessary energy flux for prebiotic chemical reactions (Colín-García *et al.*, 2016 and references therein). In addition, other hydrothermal systems (like subaereal) hold milder conditions, such as less temperature and pressure, and must be also considered as essential in the prebiotic scenario. Importantly, in our experiments, at relatively low constant temperature, the formation of other organic acids was confirmed. As many variables play a key role in hydrothermal systems, we consider that careful and systematic experiments could help to understand the specific role that each one could have played in those systems. Even at harsh conditions, organic synthesis was accomplished in such geological environments; so, it is likely that reactions occurred on HVS could have contributed to prebiotic chemistry on Earth.

## 5. Conclusions

Hydrothermal systems hold conditions that could have favored the synthesis of organic compounds relevant for chemical evolution. Energy sources and mineral gradients are conspicuous on contemporary environments. In this research, ionizing and thermal energy induced chemical changes in carboxylic acids. However, radiation was more effective in promoting decomposition than thermal energy. As well, olivine, played a key role in the decomposition of organic molecules in both radiolysis and thermolysis. Although, the exact mechanism is not known, the participation of solids in the reactions occurs-promoted by ionizing radiation or heat, and it affects the formation of other organic molecules.

It is necessary to consider the complexity of the environments in order to evaluate them as

feasible environments for prebiotic synthesis. According to our results, hydrothermal systems are environments where organic molecules could have experienced many reactions; this could have increased the inventory of molecules on primitive Earth.

## Acknowledgements

This article constitutes a part of the Ph. D. of the first author. LAGL acknowledges the CONACyT for a Ph.D. grant and to Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM. The authors want to express their gratitude to Benjamin Leal Acevedo and Francisco García Flores (Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM) for their assistance in irradiation experiments; to Carlos Linares-López (Instituto de Geofísica) for olivine characterization, and to Claudia Camargo for her technical help in the Lab. ANM acknowledges the support of DGAPA-PAPIIT grant (110919). This research was possible thanks to the financial support of DGAPA-PAPIIT (IN111720) and CONACyT (A1-S-25341) grants. The Instituto de Geología (UNAM), Instituto de Geofísica (UNAM), and Instituto de Ciencias Nucleares (UNAM) are acknowledged for the use of their facilities.

## References

- Adams, G.E., Hart, E.J., 1962, Radiolysis and photolysis of aqueous formic acid. Carbon monoxide formation: *Journal of the American Chemical Society*, 84, 3994-3999. <https://doi.org/10.1021/ja00880a003>
- Akiya, N., Savage, P.E., 1998, Role of water in formic acid decomposition: *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 44, 405-415. <https://doi.org/10.1002/aic.690440217>
- Atkins P.W., de Paula, P.W., 2008, *Atkins Physical Chemistry*, 8<sup>th</sup> edition, W. H. Freeman, New York : Oxford University Press, 881 p.
- Ayscough, P.B., Mach, K., Oversby, J.P., Roy, A.K., 1971, Electron spin resonance studies

of fundamental processes in radiation-and photo-chemistry, Part 6. The radiolysis of acetic acid: Transactions of the Faraday Society, 67, 360-374.

- Bai, Q., Kohlstedt, D.L., 1992, Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle: Nature, 357, 672–674. <https://doi.org/10.1038/357672a0>
- Bai, Q., Kohlstedt, D.L., 1993, Effects of chemical environment on the solubility and incorporation mechanism for hydrogen in olivine: Physics and Chemistry Minerals, 19, 460–471. <https://doi.org/10.1007/BF00203186>
- Ballard, R.D., 1977, Notes on a Major Oceanographic Find: Oceanus, 20, 35–44.
- Baross, J.A., Hoffman, S.E., 1985, Submarine hydrothermal vents and associated gradients environments as sites for the origin and evolution of life: Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 15, 227-245. <https://doi.org/10.1007/BF01808177>
- Bell, J.L.S., Palmer, D.A. 1994, Experimental studies of organic acid decomposition, In Lewan, M. D. and Pittman, E. D. (Eds.), The Role of Organic Acids in Geological Processes, Springer Verlag, 226-269.
- Bell, J.L.S., Palmer, D.A., Barnes, H.L., Drummond, S.E., 1994, Thermal decomposition of acetate: III. Catalysis by mineral surfaces: Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(19), 4155-4177. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90271-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90271-2)
- Bernal, J.D., 1951, The Physical Basis of Life, London: Routledge and Kegan Paul, 300-364.
- Bjerre, A.N., Soerensen, E., 1992, Thermal decomposition of dilute aqueous formic acid solution: Industrial Engineering Chemistry Research, 31, 1574-1577. <https://doi.org/10.1021/ic00006a022>
- Blake, P.J., Jackson, G.E., 1968, The thermal decomposition of Acetic Acid: Journal of the Chemical Society B: Physical Organic, 608, 1153–1155. <https://doi.org/10.1039/J29680001153>
- Bonner, W.A., Kavasmaneck, P.R., Martin, F.S., Flores, J. J., 1975, Asymmetric adsorption by quartz: A model for the prebiotic origin of optical activity: Origins of Life, 6(3), 367-376. <https://doi.org/10.1007/BF01130338>
- Botta, L., Bizzarri, B. M., Piccinino, D., Fornaro, T., Brucato, J. R., Saladino, R., 2017, Prebiotic synthesis of carboxylic acids, amino acids and nucleic acid bases from formamide under photochemical conditions: The European Physical Journal Plus, 132, 1-7. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11631-5>
- Brucato, J.R., Strazzulla, G., Baratta, G.A., Rotundi, A., Colangeli, L., 2006, Cryogenic synthesis of molecules of astrobiological interest: Catalytic role of cosmic dust analogues: Origins of Life and Evolution of Biospheres, 36, 451-457. <https://doi.org/10.1007/s11084-006-9050-5>
- Burr, J.G., 1957, A Comparison of the Radiolysis and Mass Spectrometry of Several Deuterated Ethanol: Journal of the American Chemical Society, 79, 751-752. <https://doi.org/10.1021/ja01560a070>
- Buxton, G.V., Sellers, R.M., 1972, Acid dissociation constant of the carboxyl radical. Pulse radiolysis studies of aqueous solutions of formic acid and sodium formate, Cookridge High Energy Radiation Research Centre, University of Leeds, Cookridge Hospital, 555-559. <https://doi.org/10.1039/F19736900555>
- Calvin, M., 1956, Chemical Evolution and Origin of Life, Sigma Xi, The Scientific Research Honor Society: American Scientist, 44, 248-263.
- Carota, E., Botta G., Rotelli, L., Di Mauro, E., Saladino, R., 2015, Current Advances in Prebiotic Chemistry Under Space Conditions: Current Organic Chemistry 19(20), 1963–1979. <https://doi.org/10.2174/1385272819666150622175143>
- Carrez, P., Demyk, K., Cordier, P., Gengembre, L., Grimblot, J., D’Hendecourt, L., Jones, A.P., Leroux, H., 2002, Low-energy helium ion irradiation-induced amorphization

- and chemical changes in olivine: Insights for silicate dust evolution in the interstellar medium: *Meteoritics and Planetary Science*, 37, 1599-1614. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2002.tb00814.x>
- Cody, G.D., Boctor, N.Z., Hazen, R.M., Brandes, J.A., Morowitz, H.J., Yoder, Jr. H.S., 2001, Geochemical roots of autotrophic carbon fixation: hydrothermal experiments in the system citric acid,  $H_2O-(\pm FeS)-(\pm NiS)$ : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3557-3576. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00674-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00674-3)
- 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, 599-620. <http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2016v68n3a13>
- Colín-García, M., Villafaña-Barajas, S., Camprubí, A., Ortega-Gutiérrez, F., Colás, V., Negrón-Mendoza, A., 2018, Prebiotic chemistry in hydrothermal vent systems, in Vera, M. Kolb (Ed.). *Handbook of Astrobiology*, Cap. 5.4. Taylor & Francis Group, CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b22230-21>
- Corliss, J.B., Baross, J.A., Hoffmann, S.E., 1980, Submarine Hydrothermal Systems: A Probable Site for the Origin of Life, School of Oceanography, Oregon State University, 1-44 pp.
- Corliss, J.B., Baross, J.A., Hoffmann, S.E., 1981, An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth, *Oceanologica Acta. Actes 26<sup>o</sup> Congrès International de Géologie, colloque Géologie des océans*, Paris, 59-69. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00245/35661/>
- Criquet, J., Leitner, N.K.V., 2011, Radiolysis of acetic acid aqueous solutions—Effect of pH and persulfate addition: *Chemical Engineering Journal*, 174, 504-509. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.079>
- Cruz-Castañeda, J.A., 2019, Estabilidad de algunas bases nitrogenadas en un sistema que simula una ventila hidrotermal, Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ciencias Químicas, Tesis Doctoral, 97 p.
- Cruz-Castañeda, J.A., Negrón-Mendoza, A., Frías, D., Colín-García, M., Heredia, A., Ramos-Bernal, S., Villafaña-Barajas, S.A., 2014, Chemical evolution studies: the radiolysis and thermal decomposition of malonic acid: *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 304, 219-225. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3711-z>
- Dana, E.S., Ford, W.E., Berumen, A., 1979, *Tratado de Mineralogía: Con un extenso sobre cristalografía y mineralogía física*, 4<sup>a</sup> edición, Compañía Editorial Continental, México, 30-180.
- Deer, W.A., Hawie, R.A., Zussman, J., 1982, *Rock forming minerals. Orthosilicates*, 1A. Second edition. Published by The Geological Society, 352 p.
- Demyk, K., Carrez, P., Leroux, H., Cordier, P., Jones, A.P., Borg, J., Quirico, E., Raynal, P.I., d'Hendecourt, L., 2001, Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low energy He<sup>+</sup> irradiation: *Astronomy and Astrophysics*, 368, L38-L41. <https://doi.org/10.1134/S1066362209010093>
- Dorfman, L.M., Adams, G.E., 1973, Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions, (No. NSRDS-NBS-46). National Standard Reference Data System, 59 p.
- Draganić, I.G., Draganić, D.Z., 1978, Radiactivity and Radiation Chemistry on the Early Earth. In. C. Archundia (Ed.). *Plenary Lectures Symposium on Nuclear Chemistry, Radiochemistry and Radiation Chemistry*, México D. F. 50-72 p.
- Draganić, I.G., Bjergbakke, E., Draganić, Z.D., Sehested, K., 1991, Decomposition of ocean waters by potassium-40 radiation 3800 Ma ago as a source of oxygen and oxidizing species: *Precambrian Research*, 52, 337-345. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(91\)90087-Q](https://doi.org/10.1016/0301-9268(91)90087-Q)
- Ferradini, C., Jay-Gerin, J.P., 2000, The effect of

- pH on water radiolysis: A still open question – A minireview: *Research on Chemical Intermediates*, 26, 549-565. <https://doi.org/10.1163/156856700X00525>
- Ferris, J.P., 1992, Chemical markers of prebiotic chemistry in hydrothermal systems, Chapter 6: Origins of Life and Evolution of Biospheres, 22, 109-134. <https://doi.org/10.1007/BF01808020>
- Ferris, J.P., 2005, Mineral Catalysis and Prebiotic Synthesis: Montmorillonite-Catalyzed Formation of RNA: *Elements*, 1, 145-149. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.3.145>
- Fricke H., Hart E.J., Smith H.P., 1938, Chemical reactions of organic compounds with X-Ray activated water: *Journal of Chemical Physics*, 6, 229-240. <https://doi.org/10.2307/3571091>
- García-Guinea, J., Garrido, F., Lopez-Arce, P., Correcher, V., de la Figuera, J., 2017, Spectral green cathodoluminescence emission from surfaces of insulators with metal-hydroxyl bonds: *Journal of Luminescence*, 190, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.039>
- Garrison, W.M., Bennet, W., Jayko, M., 1956, Mechanism in the radiolysis of aqueous formic acid solutions: *Journal of Chemical Physics* 24,631-632. <https://doi.org/10.1063/1.1742579>
- Garzón, L., Garzón, M.L., 2001, Radioactivity as a significant energy source in prebiotic synthesis: *Origin of Life and Evolution of Biosphere*, 31, 3-13. <https://doi.org/10.1023/A:1006664230212>
- Gordeev, A.V., Kosareva, I.M., Bykov, G.L., Ershov, B.G., 2007, Simulation of the Radiation-Chemical Transformations of Acetic Acid in Aqueous Solutions: *High Energy Chemistry*, 41, 233-238. <https://doi.org/10.1134/S0018143907040030>
- Guzman, M.I., Martin, S.T., 2009, Prebiotic metabolism: production by mineral photoelectrochemistry of  $\alpha$ -ketocarboxylic acids in the reductive tricarboxylic acid cycle: *Astrobiology*, 9(9), 833-842. <https://doi.org/10.1089/ast.2009.0356>
- Hart, E.J., 1951, Mechanism of the  $\gamma$ -Ray-Induced Oxidation of Formic Acid in Aqueous Solution: *Journal of American Chemical Society*, 73, 68-73. <https://doi.org/10.1021/ja01145a026>
- Hart, E.J., 1952, The Radical Pair Yield of Ionizing radiation in Aqueous Solutions of Formic Acid: *The Journal of Physical Chemistry*, 56, 594. <https://doi.org/10.1021/j150497a009>
- Hart, E.J., 1954a,  $\gamma$ -Ray-Induced Oxidation of Aqueous Formic Acid-Oxygen Solutions. Effect of Oxygen and Formic Acid Concentration: *Journal of the American Chemical Society*, 76, 4312-4315. <https://doi.org/10.1021/ja01646a016>
- Hart, E.J., 1954b,  $\gamma$ -Ray-Induced Oxidation of Aqueous Formic Acid-Oxygen Solutions. Effect of pH: *Journal of the American Chemical Society*, 76, 4198-4201. <https://doi.org/10.1021/ja01645a056>
- Hashizume, H., 2012, Role of clay minerals in chemical evolution and the origins of life, Chapter 10, In: Valášková M and Martynkova GS (eds) *Clay minerals in nature-their characterization*. Intech Open, 191-208. <http://dx.doi.org/10.5772/50172>
- Hashizume, H., 2015, Adsorption of nucleic acid bases, ribose, and phosphate by some clay minerals: *Life*, 5, 637-650. <https://doi.org/10.3390/life5010637>
- Jolly, G.S., McKenney, D.J., Singleton, D.L., Paraskevopoulos, G., Bossard, A.R., 1986, Rates of hydroxyl radical reactions. Part 14. Rate constant and mechanism for the reaction of hydroxyl radical with formic acid: *The Journal of Physical Chemistry*, 90(24), 6557-6562. <https://doi.org/10.1021/j100282a028>
- Josimović, L., Draganić, I., 1973, The radiolysis of acetic acid in aqueous solutions and acetic acid-water mixtures: *International Journal for Radiation Physics and Chemistry*, 5, 505-512. [https://doi.org/10.1016/0020-7055\(73\)90013-2](https://doi.org/10.1016/0020-7055(73)90013-2)

- Josimović, L., Teplý, J., Mičić, O.I., 1976, Radiolysis of carboxylic compounds. Part 2. Radiolysis of liquid acetic acid: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 72, 285-289. <https://doi.org/10.1039/F19767200285>
- Juppe, G., Kolmar, H., Fantechi, R., 1968, High Dose Integrating Chemical Dosimeters. The radiolysis of aqueous sodium formate solutions: *European Atomic Energy-Euratom*. Printed by Guyot, S. A. Brussels, 5-12.
- Kądziołka-Gaweł, M., Adamczyk, Z., Kalinowski, L., 2019, Mössbauer Study of Changes in Olivine After Heating in Air: *The Canadian Mineralogist*, 57, 105-115. <https://doi.org/10.3749/canmin.1700074>
- Kądziołka-Gaweł, M., Dulski, M., Kalinowski, L., Wojtyniak, M., 2018, The effect of gamma irradiation on the structural properties of olivine: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317, 261-268. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5849-6>
- Kamenetsky, V.S., Sobolev, A.V., Eggins, S.M., Crawford, A.J., Arculus, R.J., 2002, Olivine-enriched melt inclusions in chromites from low-Ca boninites, Cape Vogel, Papua New Guinea: evidence for ultramafic primary magma, refractory mantle source and enriched components: *Chemical Geology*, 183, 287-303. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00380-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00380-1)
- Kazansky, V.B., Pariisky, G.B., Voevodsky, V.V., 1961, Radiation-induced processes on the silica-gel surface: *Discussions of the Faraday Society*, 31, 203-208. <https://doi.org/10.1039/DF9613100203>
- Kharaka, Y.K., Carothers, W.W., Rosenbauer, R.J., 1983, Thermal decarboxylation of acetic acid: Implications for origin of natural gas: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 397-402. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90262-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90262-4)
- Kitadai, N., Maruyama, S., 2018, Origins of building blocks of life: A review: *Geoscience Frontiers*, 9, 117-1153. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2017.07.007>
- Kohlstedt, D.L., Keppeler, H., Rubie, D.C., 1996, Solubility of water in the a, b and c phases of  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ : *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123, 345-357. <https://doi.org/10.1007/s004100050161>
- Kohlstedt, D.L., Mackwell, S.J., 1998, Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine: *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 207, 147-162. [https://doi.org/10.1524/zpch.1998.207.part\\_1\\_2.147](https://doi.org/10.1524/zpch.1998.207.part_1_2.147)
- Kohlstedt, D.L., Mackwell, S.J., 1999, Solubility and diffusion of 'water' in silicate, In Wright K, Catlow R (eds), *Microscopic properties and processes in minerals*. Kluwer, Dordrecht, 539-559.
- Lahav, N., White, D.H., 1980, A possible role of fluctuating clay-water systems in the production of ordered prebiotic oligomers: *Journal of Molecular Evolution*, 16, 11-21. <https://doi.org/10.1007/BF01732066>
- Laporte, S., Pietrucci, F., Guyot, F., Saitta, A.M., 2020, Formic Acid Synthesis in a Water-Mineral System: Major Role of the Interface: *The Journal of Physical Chemistry C*, 124, 5125-5131. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09979>
- Lemmon, R.M., 1970, Chemical Evolution: *Chemical Reviews*, 70, 95-109. <https://doi.org/10.1021/cr60263a003>
- López-Islas, A., Colín-García, M., Negrón-Mendoza, A., 2018, Stability of aqueous formaldehyde under  $\gamma$  irradiation: prebiotic relevance: *International Journal of Astrobiology*, 1-6. <https://doi.org/10.1017/S1473550418000368>
- Lukáč, S., Teplý, J., Vacek, K., 1972, Radiolysis of carboxylic compounds. Part 1.-Comparison of potassium acetate and acetic acid radiolysis: *Journal of the Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 68, 1377. <https://doi.org/10.1039/f19726801377>
- Mackie, J. C., Doolan, K. R., 1984, High-temperature kinetics of thermal

- decomposition of acetic acid and its products: *International Journal of Chemical Kinetics*, 16, 525–541. <https://doi.org/10.1002/kin.550160504>
- Malaterre, C., 2015, Chemical evolution and life. *BIO Web of Conferences*, 4, 00002. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20150400002>
- McKee, T., McKee, J.R., 2003, *Bioquímica: la base molecular de la vida*, McGraw-Hill/Interamericana, 272-560.
- Miller, S.L., Urey, H.C., 1959, Organic Synthesis on the Primitive Earth: *Science*, 130, 245-251. <https://doi.org/10.1126/science.130.3370.245>
- Navarro-González, R., Negrón-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S., Ponnampertuma, C., 1990, Radiolysis of Aqueous Solutions of Acetic Acid in the Presence of Na-Montmorillonite, *Proceedings of the 9th International Clay Conference, Strasbourg 1989, Sciences Géologiques, Bulletins et Mémoires*, 85, 55-65.
- Negrón-Mendoza, A., 1980, Formación de ácidos policarboxílicos de importancia biológica inducida por radiación ionizante, Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ciencias Químicas, Tesis Doctoral, 175 p.
- Negrón-Mendoza, A., Navarro-González, R., 1990, The  $\gamma$ -irradiation of aqueous acetic – clay suspensions: *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 20, 377-387. <https://doi.org/10.1007/BF01808132>
- Negrón-Mendoza, A., Ponnampertuma, C., 1976, Formation of biologically relevant carboxylic acids during the gamma irradiation of acetic acid: *Origins of Life*, 7, 191-196. <https://doi.org/10.1007/BF00926937>
- Negrón-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S., Mosqueira, F.G., 2004a, Evolución química y el origen de la vida, *Profesores al día: Educación Química*, 15, 228-234. <http://dx.doi.org/10.22201/fq.18708404e.2004.4e.66151>
- Negrón-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S., Mosqueira, F.G., 2004b, Synthesis in prebiotic clay environments induced by radiation: *International Journal of Astrobiology*, 3, 295-300. <https://doi.org/10.1017/S1473550405002193>
- Nelson, W.L., Engelder, C.J. 1926, The Thermal Decomposition of Formic Acid: *Journal of Physical Chemistry*, 30, 470-475. <https://doi.org/10.1021/j150262a003>
- Neta, P., Simic, M., Hayon, E., 1969, Pulse radiolysis of aliphatic acids in aqueous solutions. I. Simple monocarboxylic acids: *The Journal of Physical Chemistry*, 73, 4207-4213. <https://doi.org/10.1021/j100846a029>
- O'Donnell, J.H., Sangster, D.F., 1970, *Principles of Radiation Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- Palmer, D.A., Drummond, S.E., 1986, Thermal decarboxylation of acetate. Part I. The kinetics and mechanism of reaction in aqueous solution: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 813-823. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90357-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90357-1)
- Parsons, I., Lee, M. R., Smith, J. V., 1998., *Biochemical evolution II: Origin of life in tubular microstructures on weathered feldspar surfaces: Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95(26), 15173-15176.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Pirajno, F., 2009, *Hydrothermal processes and mineral systems: East Perth, Australia*, Springer, 1250 p. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8613-7\\_11](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8613-7_11)
- Rao, M., Odom, D.G., Oró, J., 1980, Clays in Prebiological Chemistry: *Journal of Molecular Evolution*, 15, 317-331. <https://doi.org/10.1007/BF01733138>
- Rimola, A., Mariona, S., Ugliengo, P., 2019, Role of mineral surfaces in Prebiotic

- Chemistry evolution, In Silico Quantum Mechanical Studies: Life, 9, 1-44. <https://doi.org/10.3390/life9010010>
- Rimola, A., Sodupe, M., Ugliengo, P., 2007, Aluminosilicate surfaces as promoters for peptide bond formation: An assessment of Bernal's hypothesis by ab Initio methods: Journal of the American Chemical Society, 129, 8333-8344. <https://doi.org/10.1021/ja070451k>
- Russell, M.J., Hall, A.J., Martin, W., 2010, Serpentinization as a source of energy at the origin of life: Geobiology, 8, 355-371. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2010.00249.x>
- Santosh, M., Arai, T., Maruyama, S., 2017, Hadean Earth and primordial Continents: The cradle of prebiotic life: Geoscience Frontiers, 8, 309-327. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2016.07.005>
- Smith, J.V. 1998, Biochemical evolution. I. Polymerization on internal, organophilic silica surfaces of dealuminated zeolites and feldspars: Proceedings of the National Academy of Sciences, 95, 3370-3375. <https://doi.org/10.1073/pnas.95.7.3370>
- Simoneit, B.R.T., 2004, Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview: Advances in Space Research, 33, 88-94. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2003.05.006>
- Smithies, D., Hart, E.J., 1960, Radiation chemistry of aqueous formic acid solution. Effect of concentration: Journal of the American Chemical Society, 82, 4775-4779. <https://doi.org/10.1021/ja01503a005>
- Smyth, J.R., Hazen, R.M., 1973, The Crystal Structures of Forsterite and Hortonolite at Several Temperatures Up to 900 °C: American Mineralogist, 58 (7-8), 588-593.
- Spandler, C., O'Neill, H.St.C., Kamenetsky, V.S., 2007, Survival times anomalous melt inclusions from element diffusion in olivine and chromite: Nature, 447, 303-306. <https://doi.org/10.1038/nature05759>
- Spinks, J.W.T., Woods, R.J., 1990, Introduction to radiation chemistry, Third edition. John Wiley & Sons Inc, 314-322.
- Staudigel, H., 2003, Hydrothermal alteration processes in the oceanic crust: Treatise on Geochemistry, 3, 511-535. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03032-2>
- Thomas, J.K., 1993, Physical aspects of photochemistry and radiation chemistry of molecules adsorbed on silica, gamma-alumina, zeolites, and clays: Chemical Reviews, 93, 301-320. <https://doi.org/10.1021/cr00017a014>
- Wescott, B.B., Engelder, C.J., 1926, The Catalytic Decomposition of Formic Acid: The Journal of Physical Chemistry, 30, 476-479. <https://doi.org/10.1021/j150262a004>
- 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, 259-293. <https://doi.org/10.1089/ast.2017.1680>
- Yu, J., Savage, P.E., 1998, Kinetics, catalysis, and reaction engineering: Industrial and Engineering Chemistry Research, 37, 2-10. <https://doi.org/10.1021/ie970182e>
- Zacheis, G.A., Gray, K.A., Kamat, P.V., 1999, Radiation-induced catalysis on oxide surfaces: Degradation of hexachlorobenzene on  $\gamma$  irradiated alumina nanoparticles: Journal of Physical Chemistry B, 103, 2142-2150. <https://doi.org/10.1021/jp990211u>
- Zaia, D. A. M., Pereira, R. D. C., Samulewski, R. B., 2018, Adenine and thymine effect on quartz dissolution at different artificial seawaters. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, 10(6), 446-452. <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v10i6.1152>
- Zhao, Y., Ginsberg, S.B., Kohlstedt, D.L., 2004, Solubility of hydrogen in olivine: dependence on temperature and iron content: Contributions to Mineralogy and Petrology, 147, 155-161. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0524-4>