



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

Reactividad de aldehídos de importancia prebiótica en lagos
salinos como un posible método de fijación de fósforo en la Tierra
primitiva

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A:
CLAUDIO ALEJANDRO FUENTES CARREÓN

TUTORA:
DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

Comité Tutor:
DRA. KARINA ELIZABETH CERVANTES DE LA CRUZ
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS DE LA TIERRA, UNAM

DR. ALEJANDRO HEREDIA BARBERO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

Ciudad Universitaria, Ciudad de México

marzo 2025



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.

Avances del trabajo se presentaron en los siguientes eventos:

Convención Geológica Nacional

CDMX, 23-27 abril 2023

Reunión Anual de la Unión Geofísica Mexicana 2023

Puerto Vallarta, México, 27 octubre-1 noviembre 2023

Adicionalmente, el trabajo fue publicado en:

Fuentes-Carreón, C. A., Meléndez-López, A. L., Cruz-Castañeda, J. A., & Negrón-Mendoza, A. (2024). Alkaline saline lakes: A chemical evolution experiment evaluating the stability of formaldehyde in an aqueous saline environment. *Heliyon*. DOI <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36227>

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua

VOCAL: Dra. Rocío Jetzabel Alcántara Hernández

SECRETARIO: Dra. Alicia Negrón Mendoza

SUPLENTE: Dr. Alejandro Heredia Barbero

SUPLENTE: Dra. Eva Mateo Martí

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Evolución Química. Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Declaratorias

“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.”



Mto. en C. Claudio Alejandro Fuentes Carreón

Sustentante

“Con fundamento en lo previsto por los artículos 96, fracción III del Estatuto General de la UNAM; 21, primero y segundo párrafos, 32, 33 y 34 del Reglamento General de Exámenes y; 22, 49, primer párrafo y 52, fracción II del Reglamento General de Estudios de Posgrado, AVALO que el trabajo de graduación presentado fue enviado al jurado para su revisión y emisión de votos, y cumple con las exigencias de rigurosidad académica previstas en la legislación universitaria.”



Dra. Alicia Negrón Mendoza

Tutora

Dedicatoria

Para mi madre, Rosalba, mi padre, Martin, mi hermanito, Rodrigo, el abuelo Carreón, Por hacer el primer hogar. Sin su apoyo y cariño, no habría podido llegar al instante en el cual me encuentro en mi vida.

A la Dra. Alicia, por hacer del Instituto un segundo hogar.

Y también para la abuela Nieves, que espero siempre cuide de todos nosotros.

Y a los demás. Ustedes saben quienes son :)

Agradecimientos

Al Instituto de Ciencias Nucleares, de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a el Posgrado en Ciencias de la Tierra.

A los proyectos PAPIIT IN114122. y CONACYT 319818.

Al Dr. Gerardo Cedillo Valverde por su asistencia técnica.

A la Q. Claudia Camargo Raya por su asistencia técnica en el Laboratorio de Evolución Química, ICN-UNAM.

Al Dr. José Alfredo Rojas Vivas, por su asistencia técnica en el Laboratorio de Evolución Química, ICN-UNAM.

A la Dr. Karina Elizabeth Cervantes de la Cruz, el Dr. Alejandro Heredia Barbero, la Dr. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro y el Dr. Saul Alberto Villafañe Barajas por su asistencia académica.

A José Rangel Gutiérrez, el Lic. Martín Cruz Villafañe, el Mto. Enrique Palacios Boneta y el Dr. Benjamín Leal Acevedo por sus contribuciones y apoyo al presente trabajo.

“Possibly Gilman ought not to have studied so hard. **Non-Euclidean calculus and quantum physics are enough to stretch any brain**; and when one mixes them with folklore, and tries to trace a strange background of multi-dimensional reality behind the ghoulish hints of the Gothic tales and the wild whispers of the chimney-corner, **one can hardly expect to be wholly free from mental tensión**”.

Los sueños en la casa de la bruja

H.P. Lovecraft

Índice

Abstract	1
Resumen	2
Capítulo I Introducción	3
Capítulo II Marco Teórico	6
1. Aldehídos, cetonas, carbohidratos y la reacción de la formosa	6
2. Fósforo: Geoquímica y abundancia en la Tierra primitiva.	7
3. Abundancia de fósforo de 4.0 a 3.7 Ga	9
4. Importancia prebiótica. Fosforilación en la Tierra primitiva	11
5. Hidrogeoquímica de lagos salinos	14
6. Lagos salinos en la Tierra primitiva	18
7. Alchichica como análogo de un lago salino primitivo.	20
Capítulo III Hipótesis y objetivos	23
1. Hipótesis	23
2. Objetivos	23
A. General	23
B. Particulares	23
Capítulo IV Metodología Experimental	24
1. Reactivos	24
2. Preparación de muestras	24
3. Experimentos de sorción	25
4. Análisis de compuestos con grupo carbonilos (C=O)	26
5. Análisis de muestras: Experimentos de sorción	26
5.1. Espectroscopía Raman	26
5.2. Espectroscopía de FTIR-ATR	27
5.3. Análisis de fosfato remanente en disolución después de sorción con arcillas STx-1 y SWy-2	27
5.4. Análisis de HPLC	28
5.5. Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ³¹ P	28

6. Análisis de muestras: Compuestos con grupo funcional carbonilo (C=O)	29
6.1. HPLC-UV	29
7. Análisis de equilibrios químicos en la disolución salina	29
Capítulo IV Resultados	30
1. Análisis de formaldehído y arcillas	30
2. Equilibrio químico del agua análoga de Alchichica	32
3. Estabilidad del formaldehído en el sistema salino simulado	36
4. Arcillas en el sistema salino simulado	46
5. Cuantificación de fosfato remanente en disolución	47
Capítulo V Discusión	49
1. Equilibrios químicos del sistema salino	49
2. Formaldehído en un sistema alcalino salino.	51
2.1 Análisis espectroscópico (IR, Raman) de las muestras experimentales.	51
2.2 Análisis de bandas vibracionales (IR, Raman) asociadas al grupo C-O-P	53
2.3. Análisis por cromatografía y ³¹ P RMN de las muestras experimentales.	58
3. Implicaciones en química prebiótica.	65
Capítulo VI Conclusión	69
Referencias	70

Abstract

Formaldehyde condensation under alkaline pH, and in the presence of a mineral catalyst, can be considered a “messy” chemistry system, as it is dependent on a complex, chemical equilibrium between the reaction intermediates that can affect the end products. This chemical pathway is of utmost importance in prebiotic chemistry, as it’s been proposed as the source of carbohydrate formation in the early Earth. Saline and soda lakes, which are alkaline systems that concentrate and accumulate various of ions (such as phosphate) and clay minerals (which can catalyze prebiotic chemical reactions), have been recently suggested as ideal environments in which prebiotic chemistry reactions could have occurred. This work studied the stability of formaldehyde under the simulated physicochemical conditions of a saline lake, using Lake Alchichica, México, as an analog of an early Archean saline lake. Under a high salinity in an alkaline environment, under the presence of minerals, and with dissolved HPO_4^{2-} available in the aqueous medium, formaldehyde decomposes into sugar-like and COH compounds. Additionally, our experimental data suggest that phosphorylation reactions occurred in these natural environments.

Resumen

La condensación de formaldehído bajo pH alcalino y en presencia de un catalizador mineral, puede considerarse un sistema químico complejo, ya que depende de múltiples equilibrios químicos entre los intermediarios de la reacción, los cuales pueden afectar a los productos finales. Esta reacción química es de suma importancia en química prebiótica, ya que se ha propuesto como la fuente de formación de carbohidratos en la Tierra primitiva. Los lagos salinos, que son sistemas alcalinos que concentran y acumulan una amplia variedad de iones (como el fosfato) y minerales arcillosos (que pueden catalizar reacciones químicas prebióticas), han sido sugeridos recientemente como entornos ideales en los que podrían haber ocurrido reacciones químicas prebióticas. Adicionalmente, estos ambientes podrían haber concentrado fosfato, evitando su captura por parte de especies minerales de Ca^{2+} , volviéndolo un elemento disponible para reacciones químicas. Este trabajo estudió la estabilidad del formaldehído en las condiciones fisicoquímicas simuladas de un lago salino, utilizando el lago Alchichica, México, como análogo de un lago salino del Arqueano temprano. Los equilibrios químicos entre las especies iónicas presentes en el medio acuoso sugieren que estos ambientes fisicoquímicos son capaces de acumular fosfato, en la forma de HPO_4^{2-} . Bajo estas condiciones, el formaldehído se descompone en compuestos similares a carbohidratos y compuestos con grupos funcionales COH. Además, nuestros datos experimentales nos permiten proponer que en estos entornos naturales se producen reacciones de fosforilación, consecuencia del cambio en los coeficientes de actividad (a_w) del medio acuoso. Estos resultados sugieren que los lagos salinos pudieron haber sido un ambiente primitivo idóneo para la formación de compuestos fosforilados.

Capítulo I Introducción

La evolución química es el concepto utilizado para explicar la forma en la cual se pudieron haber formado, abióticamente, los primeros compuestos orgánicos con importancia biológica (biomoléculas) en el planeta Tierra. Se cree que esta formación se dio por medio de la “evolución” (reacciones) sistemática de moléculas monoméricas a polímeros [1]. Esta idea, planteada inicialmente por A.I. Oparin y J.B.S Haldane en la década de 1920, fue comprobada experimentalmente por S. Miller y H. Urey [2], a través de la síntesis de aminoácidos en condiciones abióticas. Actualmente, los estudios de evolución química se enfocan en replicar la síntesis de compuestos orgánicos bajo condiciones experimentales que simulan la atmósfera primitiva terrestre, los primeros océanos planetarios, e incluso, el medio interestelar.

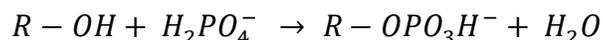
En consecuencia, es necesario diseñar experimentos de evolución química que utilicen las condiciones ambientales primitivas acordes a los modelos actuales de evolución planetaria. Múltiples investigaciones se han enfocado en utilizar ambientes geológicos que se cree son más representativos de los ambientes terrestres primitivos, como, por ejemplo, mares salinos primitivos [3] o ambientes hidrotermales [4]. Adicionalmente, se ha propuesto el uso de catalizadores minerales que ayudan a la formación de estos monómeros de importancia biológica [5].

Estas variables influyen de forma importante en las posibles reacciones que pudieron haber ocurrido en la Tierra primitiva. Un ejemplo es la reacción de la formosa, que consiste en la polimerización de formaldehído (CH_2O), el aldehído más pequeño, para formar aldehídos de mayor masa molecular y carbohidratos, como la ribosa y pentosa. Esta reacción depende del pH, contenido mineral, y temperatura, factores dependientes de las condiciones químicas del ambiente geológico [6]. Respecto a los carbohidratos formados, su rendimiento de reacción es bajo; adicionalmente, el principal producto de reacción es una mezcla compleja de distintas moléculas, entre las cuales se puede encontrar isómeros de C_5HO y C_6HO [7].

Los minerales, como se mencionó anteriormente, podrían haber tenido un papel importante en la evolución química, ya que las superficies sólidas podrían haber contribuido en estos procesos, actuando como catalizadores en la síntesis de compuestos orgánicos [3]. De todas las superficies minerales disponibles en la Tierra primitiva, las

arcillas han sido propuestos como un material importante para las reacciones químicas en superficies minerales. Estos son capaces de concentrar de forma selectiva moléculas orgánicas. Adicionalmente, la adsorción de moléculas orgánicas en sus superficies confiere protección frente a la degradación por efecto de la radiación ionizante. Cuando estas moléculas se concentran en la superficie mineral, esta actúa como catalizador [10]. Las arcillas son fases minerales abundantes en la Tierra primitiva, presentes desde la etapa de acreción planetaria [11]. Por lo tanto, podrían haber desempeñado un papel importante en la síntesis prebiótica de compuestos orgánicos.

Otra reacción de importancia prebiótica es la fosforilación. En esta, una molécula de fosfato reacciona con un sustrato orgánico, condensándose y liberando agua, tal como se ilustra en el Esquema 1



Debido a que la fosforilación libera agua, al realizarse en un medio acuoso, la formación de productos se ve inhibida. Adicionalmente, la reacción es endergónica, con valores de ΔG° aproximados de 20 kJ/mol a 298 K. Respecto a los rendimientos de reacción, la concentración de los productos fosforilados suele ser menos a 1 M. Tomando de ejemplo al glicerol, partiendo de una mezcla 1 M del orgánico e inorgánico, la concentración del compuesto fosforilado será alrededor de 1×10^{-6} mol L⁻¹ [10].

Dado que los compuestos fosforilados (específicamente, los carbohidratos fosforilados) son de gran importancia en los procesos biológicos [11], su formación es un tema de interés en evolución química. Sin embargo, debido a los factores previamente mencionados, y a la baja abundancia de fosfato en la Tierra primitiva [10], actualmente se desconocen los mecanismos por los cuales se pudieron haber sintetizado los primeros compuestos fosforilados en un ambiente natural.

Para intentar resolver este “problema del fosfato”, se han propuesto múltiples mecanismos de fosforilación y acumulación de fosfato. Una de las ideas más novedosas [12] proponen que el fosfato pudo acumularse, en concentraciones superiores a 1 mmol L⁻¹, en sistemas lacustres alcalinos ricos en minerales de carbonato (CO₃²⁻). En estos ambientes, el fosfato podría acumularse cuando las aguas del lago están saturadas

respecto a CaCO_3 , favoreciendo su precipitación frente a la de fases minerales de fosfato, evitando que este sea secuestrado en forma de apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$).

En consecuencia, los lagos salinos son un ambiente geológico que podrían haber favorecido la acumulación de fosfato. Adicionalmente, la presencia de arcillas y cationes metálicos divalentes, que son elementos fisicoquímicos conocidos por catalizar reacciones de condensación aldólica, sugieren que reacciones prebióticas pudieron haber ocurrido en estos ambientes. Por lo tanto, se puede proponer que estos ambientes, en donde se podría acumular fosfato, y que cuentan con las características fisicoquímicas que favorecen la formación de carbohidratos y aldehídos, son un ambiente idóneo donde podrían haber ocurrido reacciones de fosforilación de compuestos orgánicos de importancia prebiótica.

1. Aldehídos, cetonas, carbohidratos y la reacción de la formosa

Los aldehídos (RCHO) y cetonas (RCOR) son de los compuestos orgánicos más comunes en la naturaleza. Se caracterizan por contener el grupo funcional carbonilo (C=O). Ambas moléculas actúan como intermediarios en reacciones metabólicas. Por ejemplo, el piridoxal fosfato, es una coenzima que participa en múltiples reacciones. El gliceraldehído 3 fosfato, otro aldehído, actúa como intermediario en la glucólisis. Por último, la hidrocortisona, una hormona esteroidea, actúa como regulador del metabolismo de las grasas, proteínas, y carbohidratos (Figura 1). Es por esta importancia en los procesos metabólicos que estas moléculas son de amplio interés prebiótico. Adicionalmente, se cree que estas son precursoras de carbohidratos, sintetizados por medio de la reacción de la formosa.

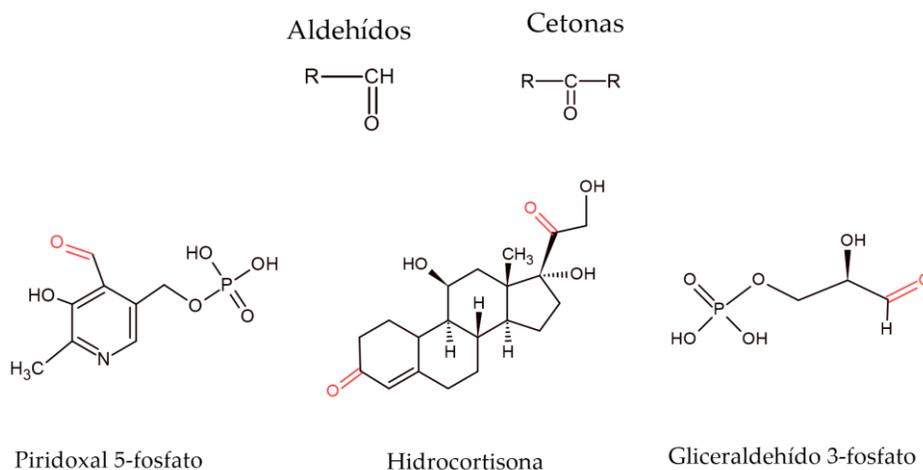


Figura 1. Biomoléculas que contiene aldehídos (RCHO) y cetonas (RCOR)

Esta reacción consiste en la polimerización de formaldehído ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$), bajo condiciones alcalinas, temperaturas superiores a los 50°C , y en presencia de un catalizador inorgánico, usualmente $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 [6]. La presencia de otros minerales, tales como boratos, molibdatos [13] y cationes divalentes, como Ca^{2+} [14], también favorecen la polimerización de dicha molécula. Esta reacción es autocatalítica, y muchos de los productos formados se encuentran en equilibrios con los reactivos que los producen (Figura 2). Por lo tanto, no hay especificidad respecto a los carbohidratos formados.

Generalmente, se formarán isómeros de carbohidratos, y compuestos de fórmula química $C_nH_{2n}O_n$ [13,15]. Si bien existen publicaciones académicas donde se describe la formación de ribosa y pentosa, azúcares fundamentales para la formación del ADN y ARN, los rendimientos publicados son bajos, al ser transformadas en isómeros consecuencia del complejo equilibrio en el cual se encuentran los productos formados [6,16].

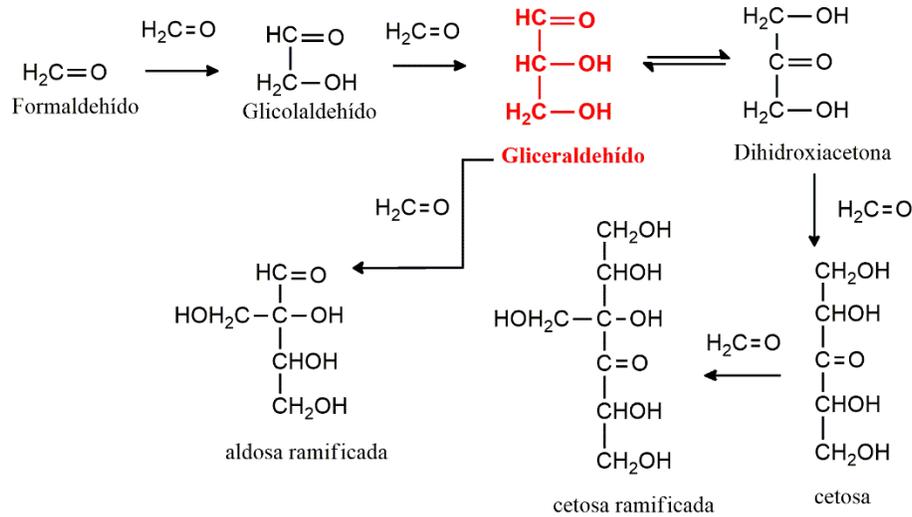


Figura 2. Reacción de la formosa. La polimerización de formaldehído forma mezclas de múltiples carbohidratos, reduciendo la selectividad del mecanismo hacia polímeros importantes, como la ribosa.

2. Fósforo: Geoquímica y abundancia en la Tierra primitiva.

El fósforo juega un papel importante en todos los procesos biológicos. Este elemento actúa como intermediario en el intercambio energético dentro de las células, al liberar energía al romper los enlaces de óxidos de fósforo unido a compuestos orgánicos. Adicionalmente, transporta energía metabólica por medio del adenosín trifosfato [17]. En conjunto con carbohidratos, actúa como componente estructural del ADN y ARN y, junto con los lípidos, es parte de la membrana celular en la forma de fosfolípidos [10].

En la naturaleza, el fósforo se encuentra en compuestos inorgánicos u orgánicos (Figura 3). Las formas inorgánicas más comunes (como el fosfato) generalmente se encuentran con geometría tetraédrica. En los seres vivos, se encuentra ya sea como fosfato libre o fosfato unido a moléculas orgánicas (organofosfatos). También, jugando el rol contrario

de almacenamiento de energía, se encuentran los polifosfatos (P-O-P), siendo el principal representante de las moléculas de este grupo el ATP. Por último, en los seres vivos también pueden encontrarse los compuestos reducidos de fósforo (C-P), de los cuales aún no se logra explicar su uso biológico, pero tienen ciertas aplicaciones farmacéuticas.

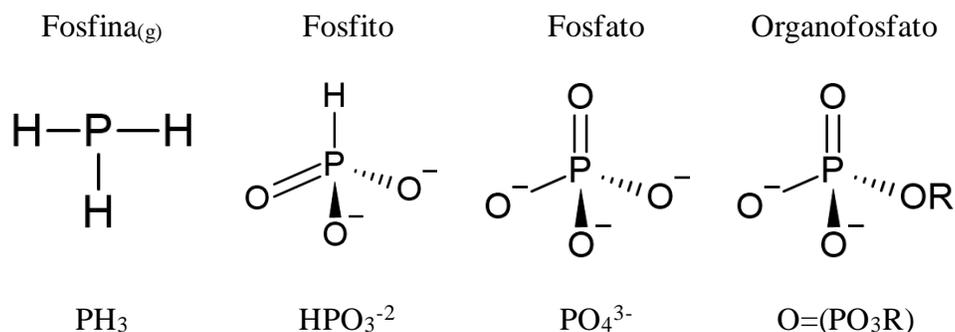


Figura 3. Principales compuestos de fósforo encontrados en la naturaleza. El término ortofosfato se usa generalmente para el fosfato derivado de H_3PO_4 . Generalmente, en la literatura, este término es intercambiable con el anión fosfato (cuya fuente puede ser diferente a la disociación del ácido).

El fósforo es un elemento litófilo, moderadamente volátil, el cual se encuentra de forma limitada en la corteza terrestre. La mayoría de este elemento (95%) se encuentra concentrado en el núcleo terrestre, mientras que el restante 5% se localiza en rocas de la corteza terrestre. Se estima que la concentración aproximada de fosfato en la litósfera terrestre es de 650 ppm [10]. El ion fosfato es la forma más común de fósforo. Sin embargo, la concentración en medios acuosos de esta especie química está limitada por la solubilidad de minerales ricos en fosfato [18]. El anión de fosfato tiene una alta afinidad a cationes metálicos, por lo cual la formación de minerales fosfatados actúa como un sumidero de este elemento en los medios donde se encuentra, limitando su disponibilidad para su uso en procesos biológicos. El principal grupo mineral que actúa como sumidero son los apatitos. Este mineral cuya fórmula estructural es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ (F, OH, Cl), se clasifican como soluciones sólidas, por lo cual pueden presentar inclusiones de F, OH y Cl dentro de sus estructuras [19]. La familia de los apatitos utiliza el ion fosfato (PO_4^{3-}). Los fosfatos son poco solubles ($[\text{PO}_4^{3-}] = 1 \mu\text{M}$ a pH 7, 25°C) a condiciones estándares de temperatura y pH [18]. Sin embargo, esta solubilidad incrementa en ambientes ácidos y ricos en CO_2 , razón por la cual la disponibilidad de P en el medio

dependerá en parte si las condiciones ambientales favorecen el intemperismo de estos minerales.

En los ambientes terrestres, los minerales que contienen formas reducidas de fósforo no son comunes. Sin embargo, estos han sido detectados en ambientes no terrestres. Ejemplo de ello es la schreibersita ((FeNi)₃P), mineral de P de ocurrencia común en meteoritas metálicas. En esta especie mineral, el P cuenta con un estado de oxidación -3, y puede llegar a representar hasta 0.5% del peso de una meteorita metálica [20]. Adicionalmente a las formas reducidas de P, se pueden encontrar minerales de fosfato en las meteoritas condriticas, aunque en mucha menor proporción. La abundancia de fases minerales de fosfato frente a aquellas que usan otras especies de P es consecuencia directa de la característica litófila de este elemento. Utilizando balances de masa que asumen una abundancia condritica de los elementos formadores de roca, se puede asumir que la mayor parte del P terrestre se encuentra secuestrado en el núcleo terrestre, posiblemente en un mineral de fósforo [10]. En consecuencia, posiblemente, los minerales de fosfato fueron las principales especies minerales de fósforo que existieron en la Tierra primitiva.

3. Abundancia de fósforo de 4.0 a 3.7 Ga

Como se mencionó en la sección anterior, los aniones de fósforo cuentan con una alta afinidad a cationes metálicos. Por lo tanto, es común que el P libre en la naturaleza se asocie en fases minerales, impidiendo su libre circulación para su incorporación en ciclos biogeoquímicos. Es por esto por lo que el estudio de las especies minerales presentes entre 4.0 a 3.7 Ga se vuelve de vital importancia, ya que nos permitirá determinar cuáles fueron las especies minerales de P que existieron en el intervalo de tiempo en el que se cree pudo haber ocurrido la síntesis abiótica de compuestos orgánicos con fósforo. [21].

El inventario mineral terrestre dependerá de múltiples mecanismos geoquímicos y petrológicos, entre los que se incluye, pero no se limita, el vulcanismo, cristalización, metamorfismo, tectónica de placas, etc. [22]. Para el caso particular de los minerales de fósforo, es muy probable que muchos de los minerales que se encuentran hoy en día no hayan existido en el intervalo de 4.0 a 3.7 Ga. Esto se debe a dos factores: 1) La limitada tectónica de placas en la Tierra temprana y 2) la ausencia de vida. Se desconoce la fecha exacta del inicio de la tectónica de placas, aunque algunos autores estiman que debió de

estar activa de forma limitada antes de 3.0 Ga. Esto limitaría el reciclaje de la protocorteza terrestre, haciendo que predominará una composición de tipo tonalita-trondhjemita-granodiorita (TTG). Debido a que los minerales de P predominan en rocas de composición félsica, el inventario de estos materiales se vería severamente limitado [10]. Respecto a los minerales de fósforo con origen biológico, la ausencia de vida automáticamente excluye la existencia de estos. Adicionalmente, las condiciones anóxicas evitarían la formación de las especies oxidadas de ciertos cationes metálicos (Cu, Fe), los cuales tienen afinidad a P [10].

Tomando en cuenta estos factores, las especies minerales de fosfato que pudieron haber existido en la Tierra primitiva son limitadas. Entre ellas, se propone la presencia de fosfuros (P^{3-}) (schreibersita, $(FeNi)_3P$) y fosfatos, encontrados comúnmente en meteoritas metálicas [20], así como apatito, merillita ($CaNaMg(PO_4)_7$) y whitloquita ($Ca_9(MgFe)(PO_4)PO_3OH$), las cuales se cree existieron una vez que inicio la actividad tectónica en la superficie terrestre (Hazen *et al*, 2008). Recientemente, se ha propuesto que ciertos minerales formados por precipitación en medios acuosos pudieron haber existido antes de 3.7 Ga. Estas especies son la newberita y la struvita, las cuales precipitan al añadir Mg^{2+} y Mg^{2+}/NH_4^+ , respectivamente, a soluciones de fosfato. Sin embargo, la formación de estos minerales depende de la disponibilidad de estos cationes en el medio, por lo cual, la existencia de estos últimos dos precipitados minerales en la Tierra primitiva es un tema ampliamente debatido [23].

Se cree que el fósforo, en la forma de fosfato, era poco abundante en la Tierra primitiva. Los minerales de fosfato (apatito) son solubles en ambientes ácidos y ricos en CO_2 ; por lo tanto, se ha propuesto que los altos niveles de CO_2 de la atmósfera terrestre primitiva pudieron haber favorecido el incremento en la tasa de intemperismo de estos, y, por lo tanto, aumentar su solubilidad [19]. Sin embargo, dado que se desconocen los valores exactos de temperatura, acidez de cuerpos de agua, y concentración de CO_2 atmosférico de la Tierra primitiva, no puede estimarse con exactitud el aporte de P consecuencia de intemperismo de las fases minerales presentes. A manera de alternativa, se ha propuesto que la formación de quelatos de compuestos orgánicos (como ácidos carboxílicos) con cationes metálicos divalentes (afines al fosfato) pudieron haber actuado como un mecanismo de concentración de P, secuestrando al catión metálico y evitando su combinación con el anión de fósforo [10]. Sin embargo, esta propuesta requiere que las

concentraciones de moléculas orgánicas sean relativamente altas, y no toma en cuenta el papel de estos agentes quelantes en probables reacciones de síntesis abiótica, razón por la cual se desconoce el grado de disponibilidad que podrían haber tenido estos compuestos orgánicos para estabilizar moléculas de fosfato.

Se ha propuesto que ciertos fenómenos geológicos, como las erupciones volcánicas, pueden liberar P al medio [24]. Adicionalmente, se sugiere que el intemperismo de minerales de origen meteorítico pudo haber actuado como una fuente de fosfato en la Tierra primitiva. Ejemplo de ellos es la schreibersita, la cual se encuentra comúnmente en meteoritas metálicas y en material tipo condrítico. En un medio acuoso, bajo condiciones de alta temperatura y acidez, este mineral libera P. Se estima que este tipo de mineral pudo haber liberado hasta 10^8 kg año⁻¹ al medio [20]. Otro tipo de minerales cuyo intemperismo puede liberar P al medio son las fulguritas, llegando a liberar 1000 kg año⁻¹ de P [25]. Por último, el proceso de palagonitización [26], que es la alteración acuosa de vidrios volcánicos, se ha propuesto como otra alternativa viable para la liberación de P al medio. La palagonita es el material más estable formado por este tipo de alteración. Durante este proceso, se liberan múltiples especies químicas al medio. Entre estas, se libera Si, Al, Mg y Ca, mientras que se captura Ti y Fe. Los vidrios volcánicos son ricos en polifosfatos [27]; por lo tanto, durante la alteración, el P se liberara al medio junto con los demás iones. Adicionalmente, dado que este proceso moviliza cationes metálicos, la palagonitización actúa como una fuente de compuestos quelantes de P [10] que favorece la formación de polifosfatos, aumentando la reactividad de este elemento en el medio. Dado que el vidrio volcánico es un material abundante en la superficie terrestre, el aporte de P por procesos de palagonitización pudo haber sido una fuente alterna, abundante, y poco discutida de este elemento en la Tierra primitiva.

4. Importancia prebiótica. Fosforilación en la Tierra primitiva

El P es un elemento indispensable para múltiples procesos metabólicos. Esto se debe a que, al momento de formar enlaces, las moléculas de fosfato se mantienen cargadas. Esto les da a los compuestos fosfatados características únicas, específicamente, limitando la difusión de estas a través de membranas hidrofóbicas e impidiendo la hidrólisis de los enlaces fosfato, dándoles mayor estabilidad a comparación de otras moléculas orgánicas.

Esto conlleva a un aumento de la estabilidad de compuestos fosfatados en medios acuosos [28]. La presencia de esta carga aumenta la solubilidad de estos compuestos en agua. En particular, este fenómeno se observa con los carbohidratos, donde sus contrapartes fosfatadas presentan una mayor solubilidad relativa al carbohidrato sin fosforilar [29]. El incremento de la solubilidad es un factor que podría haber favorecido la ocurrencia de este tipo de reacciones en ambientes prebióticos. Abióticamente, el fósforo se une a compuestos orgánicos por medio de la fosforilación, que es una reacción en equilibrio de condensación que libera agua. Generalmente, este tipo de reacciones se logran por medio del empleo de agentes condensantes y calentamiento en una mezcla de fosfato y compuestos orgánicos [24]. Sin embargo, se libera agua durante la condensación, razón por lo cual es difícil que ocurran en un medio acuoso. Se han propuesto medios con baja actividad (a_{iw}) de agua en los cuales la condensación se ve favorecida [30]. Experimentalmente, se ha demostrado que, con bajo valores de a_{iw} , se favorece la fosforilación de compuestos orgánicos [10].

La dificultad para sintetizar moléculas orgánicas con fosfato, consecuencia de su poca disponibilidad en el medio, ha llevado a buscar rutas alternativas para la fosforilación en la Tierra primitiva. Se ha propuesto ambientes en los cuales se reemplaza el medio acuoso por otro tipo de disolvente, como la formamida. Sin embargo, se desconoce si este disolvente existió en cantidades significativas en la Tierra primitiva [24]. Algunos estudios han propuesto elementos y procesos alternos al fósforo y a la fosforilación [10]. Se ha considerado al arseniato y vanadato como iones alternativos, ya que ambos poseen propiedades fisicoquímicas afines al fósforo, lo que les permite sustituir a este elemento en ciertas reacciones bioquímicas [31]. Sin embargo, ambos iones son notablemente más inestables que el anión que reemplazan [32].

Adicionalmente a la baja reactividad de la reacción de fosforilación en medio acuoso, se desconoce cuál era la disponibilidad de fosfato en la Tierra primitiva. La concentración de este elemento dependerá de la tasa de disolución de los minerales de fosfato [22]. Con base a esta estimación, se calcula que la disolución de estos minerales pudo haber liberado hasta 1×10^{-6} mol L⁻¹ de este elemento al medio, concentraciones relativamente bajas comparadas con las de otros elementos nativos [18]. En consecuencia, se han propuesto múltiples mecanismos que intentan explicar cómo es que se pudo dar la fosforilación en ambiente pobres en fósforo. Los agentes condensantes, que reaccionan

con el fosfato y el compuesto orgánico para promover la condensación de los reactivos, ofrecen una vía alterna para la fosforilación en la Tierra primitiva. Entre los agentes condensantes comúnmente utilizados se encuentran imidazoles, tioésteres, y polímeros de HCN, siendo el último de éstos una molécula que se cree que también pudo haber existido en ambientes primitivos [33]. Sin embargo, a pesar de que estos compuestos facilitan la reacción de fosforilación, las concentraciones de los compuestos fosfatados obtenidos siguen siendo bajas [10]. Los polifosfatos pueden actuar como agentes de fosforilación más eficientes, ya que, al momento de unirse a la molécula orgánica, libera una molécula de fosfato en sustitución de una molécula de agua. Sin embargo, esta pérdida de agua inhibe este tipo de reacciones en un medio acuoso.

Se ha propuesto que ciertos ambientes geológicos pueden llegar a acumular fosfato en concentraciones lo suficientemente altas para que puedan llevarse a cabo reacciones de fosforilación. En condiciones de alta temperatura y acidez, se favorece el intemperismo de material meteorítico [20], y, como se mencionó anteriormente, se puede liberar P al medio, acumulándose como fosfitos, que son especies químicas más solubles y reactivos que el fosfato. Esto pudo haber ocurrido en sistemas hidrotermales ácidos. Sin embargo, análisis de sistemas hidrotermales actuales revelan bajas concentraciones, $< 1 \text{ mmol L}^{-1}$, de especies de P [34].

En sistemas acuosos donde exista una cantidad importante de CaCO_3 disuelto, se ve inhibida la precipitación de fases mineral de fosfato (apatito), siempre que no exista una fuente de iones de Ca^{2+} [35]. Cuando el pH del sistema es alcalino (< 9.5), las fases minerales de CaCO_3 son más estables respecto al apatito [36]. Estas condiciones proveen una forma indirecta de acumulación de fosfato, ya que éste no será secuestrado por el Ca^{2+} para formar apatito, ya que el equilibrio termodinámico favorecerá la precipitación de carbonatos de calcio. Estudios experimentales recientes [12] proponen que el fosfato pudo acumularse, en concentraciones superiores a 1 mmol L^{-1} , en sistemas lacustres ricos en minerales de carbonato (CO_3^{2-}). El modelo sugiere que la acumulación de fosfato ocurrirá cuando el sistema esté saturado en CaCO_3 , favoreciendo su precipitación frente a la de fases minerales de fosfato. A partir de una salmuera compuesta mayoritariamente por $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, Ca^{2+} , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y Na_2HPO_4 , mezcla comúnmente encontrada en lagos salinos [37] se encontró que la formación de apatito y sales de CaCO_3 depende de las concentraciones de los iones CO_3^{2-} y HCO_3^- . En altas concentraciones de CO_3^{2-} ,

precipitan carbonatos como gaylussita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y calcita, permitiendo acumular hasta 100 mmol Kg^{-1} de fosfato. Al disminuir la concentración de CO_3^{2-} , precipitan apatitos ricos en sodio y calcita, mientras que la concentración de fosfato disminuye proporcionalmente a la concentración de CO_3^{2-} en el medio. Las concentraciones de CO_3^{2-} mantienen valores altos a $p\text{CO}_2$ de 1 bar, valores cercanos a los de a la atmósfera de la Tierra primitiva. Esto sugiere que, en una atmósfera primitiva rica en CO_2 , se pudo haber favorecido la precipitación de sales de carbonato de calcio, y, por lo tanto, la acumulación de fosfato. Este modelo limita la concentración de fosfato hasta 100 mmol kg^{-1} . En consecuencia, se propone que los lagos salinos alcalinos ricos en carbonato pudieron haber acumulado fosfato a 298 K y $p\text{CO}_2$ entre -1 y 2 bar. Estas condiciones de temperatura y composición atmosférica pudieron haber predominado en el Arqueano temprano [38,39], lo cual hace que estos sistemas geológicos se vuelvan candidatos viables para una probable química prebiótica de fosfatos, al tener a su disposición todos los componentes físicos y químicos para que esta se lleve a cabo.

5. Hidrogeoquímica de lagos salinos

El uso de ambientes análogos, es decir, ambientes geológicos modernos cuyas condiciones fisicoquímicas son similares a las de ambientes primitivos [5] permite realizar experimentos de simulación que usan aproximaciones más cercanas a las posibles condiciones fisicoquímicas del Arqueano temprano. Por lo tanto, es adecuado hacer una descripción detallada de la geología de estos ambientes, con el fin de escoger un ambiente moderno cuyas condiciones fisicoquímicas y geológicas sean factibles de poder haber existido en la Tierra primitiva.

Los lagos salinos son cuerpos lacustres cuyo régimen hidrológico se encuentra en desequilibrio, permitiendo acumulación de sales, ya sea por un incremento en el régimen de evaporación y/o por la afluencia de fluidos ricos en sales [40]. Por lo tanto, existen condiciones específicas que permiten la formación de estos ambientes, las cuales se restringen al control de los niveles hídricos de las cuencas donde se acumula el agua. Estas condiciones son: 1) una cuenca endorreica 2) la tasa de evaporación debe de ser alta, y 3) el flujo de agua que alimente al lago debe de ser lo suficientemente alto como para evitar su desecación.

Los lagos salinos comúnmente son asociados a cuencas cerradas, ya que, al impedir una mezcla de los fluidos que lo alimentan, favorecen la acumulación de sales por acción de otros factores. Generalmente, este tipo de cuencas son asociadas a ambientes tectónicos, volcánicos [41] o zonas áridas que favorecen la acumulación de sedimentos. Estos tipos de lagos también pueden formarse a partir de cráteres de impacto [42]. Para que este tipo de lagos prevalezcan y no se des sequen, es necesario una fuente continua de líquido, lo cual limita las regiones geográficas en las cuales pueden encontrarse estos cuerpos de agua. Por lo tanto, la mayoría de estos lagos se encontrarán en zonas donde existan tasas de precipitación lo suficientemente altas y cuencas que permitan la acumulación de líquido.

La composición de las sales disueltas en las aguas de estos lagos dependerá, en su mayor parte, del tipo de iones formados por el intemperismo de las rocas locales [43]. Por lo tanto, la composición salina variará dependiendo del origen y ambiente geológico predominante en el cuerpo lacustre. Sin embargo, existen ciertos compuestos que son generales para este tipo de lagos. En este tipo de ambiente predominan los solutos SiO_2 , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y Cl^- , con proporciones variables, dependientes de las condiciones fisicoquímicas particulares del lago [44]. A pesar de esto, pueden observarse ciertas tendencias en la composición salina (salmueras) en estos ambientes. Na^+ es el catión predominante en todos los lagos salinos, independientemente del contexto geológico en el que se encuentren [45]. Lagos donde predominan $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3$ son pobres en Ca y Mg. Similarmente, salmueras ricas en SO_4 son pobres en Ca. La Tabla 1 muestra los diferentes tipos de salmueras. La clasificación está construida con base en los posibles pares iónicos que se pueden formar con los cationes y aniones mayoritarios presentes en estos lagos. La composición de las salmueras de estos lagos no es homogénea. Esta cambiará en función de: 1) la composición salina de los fluidos que alimentan al lago, producto del intemperismo de rocas locales, y 2) la tasa de evaporación del lago, que favorece la concentración y precipitación de minerales de naturaleza variable.

Tabla 1. Salmueras comunes en lagos salinos.

Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
$\text{Na}^+\text{-CO}_3^{2-}\text{-Cl}\text{-SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+\text{-Cl}\text{-SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}\text{-SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Na}^+\text{-Cl}$

Respecto al cambio de composición química debido a intemperismo, éste se da por acción de fluidos ácidos ($\text{pH} < 5.7$). El contenido iónico de estas aguas dependerá de la roca que es intemperizada. Para aguas atmosféricas ricas en CO_2 , la composición principal será de Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , HCO_3^- , Cl^- y NO_3^- [46]. Las aguas producto de zonas de descarga industrial presentarán concentraciones elevadas de NH_4^+ , NO_3^- , H^+ y SO_4^{2-} . Dado que en muchos lagos salinos es común el uso de minería, el aporte de iones por parte de fluidos contaminados es un factor que afectará en gran medida a la evolución salina de las salmueras [47]. Adicionalmente, los flujos hidrotermales locales actúan como una fuente de ácidos minerales (HCl , H_2SO_4) al sistema. Todos estos tipos de fluidos alterarán las rocas locales, añadiendo los iones resultantes de los procesos de intemperismo al inventario de especies iónicas con el que cuentan inicialmente. Específicamente, los principales minerales que enriquecen de iones estos fluidos por medio de alteración son halitas, yesos, carbonatos y silicatos, actuando como fuentes adicionales de Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} minerales arcillosos (caolinita, montmorillonita) e hidróxidos de Al (gibbsita) [48]. Los principales iones que pueden enriquecer las salmueras producto del intemperismo de las rocas de la cuenca hidrológica se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Composición común de fluidos de lagos salinos

Ion o especie							
Si	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Producto de alteración de:							
Silicatos	Yeso	Dolomita	Halita	Feldespatos	CO ₂ atmosférico	Yeso	Halita
	Calcita	Silicatos ricos en Mg	Feldespatos	Micas			
	Dolomita						
	Plagioclasa						
	Piroxeno						

El flujo de estos iones, provenientes de las aguas que alimentan al lago salino, determinarán las especies químicas que podrán concentrarse y precipitarse al momento de ocurrir la evaporación de la capa de agua. La evaporación comienza con la precipitación de minerales insolubles, específicamente, carbonatos (calcita/dolomita), sulfatos, silicatos y minerales de metales alcalinotérreos (Ca, Mg). Es de especial importancia la precipitación de calcita, ya que este proceso determinará el contenido salino de la salmuera remanente [37]. Naturalmente, las aguas de estos sistemas se encuentran saturadas en Ca²⁺, por lo que no se necesitan niveles altos de pCO₂ para precipitar el carbonato. La precipitación de calcita enriquecerá el medio de Mg (y de otros iones) determinando el tipo de salmuera formada. Por lo tanto, la concentración molar inicial de la razón HCO₃⁻/Ca²⁺+Mg²⁺ controlará la evolución al momento de la evaporación. Concentraciones altas remueven rápidamente Ca y Mg del medio, formando salmueras tipo 1. Concentraciones bajas favorecen la pérdida rápida de HCO₃⁻, enriqueciendo la salmuera de Ca²⁺ y Mg²⁺, evitando la precipitación de carbonatos ricos en Mg²⁺ y formando salmueras tipo 2. Cuando los valores de la razón HCO₃⁻/Ca²⁺+Mg²⁺

son intermedios, inicialmente se precipita calcita, seguido de dolomita (si se enriquece en Mg^{2+}) y, por último, magnesita ($MgCO_3$). Una vez precipitados estos minerales, la salmuera evolucionará dependiendo si es rica en bicarbonato o en metales alcalinotérreos. Si el sistema es rico en Ca^{2+} y Mg^{2+} , se formarán salmueras tipo 3 y 4. De forma contraria, si el sistema es rico en bicarbonato, se formarán salmueras tipo 1. Posterior a la precipitación de calcita, ocurre la precipitación de yeso y, en algunos lagos específicos, silicatos. La precipitación subsecuente de estos minerales modificará las salmueras, derivando en subtipos cuya composición de iones Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} es variable [37]. Este enriquecimiento salino, consecuencia de la evaporación, es controlado por la calcita. En la Tierra primitiva, rica en una atmósfera de CO_2 , con altas tasas de intemperismo, se pudo haber favorecido la precipitación de calcita, y, en consecuencia, el fosfato pudo haberse concentrado. La existencia de lagos salinos donde se ha detectado fosfato en concentraciones relativamente altas [37,42,49] sugiere que el escenario de acumulación de fosfato es plausible.

6. Lagos salinos en la Tierra primitiva

En la Tierra primitiva, los lagos salinos pudieron haberse formado por la acumulación de sales en una cuenca hidrológica cerrada, de forma similar a como los lagos salinos se forman actualmente. El CO_2 atmosférico ayuda a controlar los procesos de salinidad de estos lagos (al ser la fuente de iones HCO_3^- y CO_3^{2-} , los cuales controlan la precipitación de ciertos minerales en las sales). La concentración alta de este gas atmosférico [50] pudo haber acelerado la tasa de intemperismo de rocas volcánicas, ayudando a enriquecer de iones los fluidos que alimentan las cuencas hidrológicas [43]. Por lo tanto, es probable que estos sistemas lacustres hayan existido, siempre y cuando las condiciones ambientales favorezcan su formación.

La formación de las cuencas hidrológicas donde puedan acumularse estos fluidos ricos en sales dependerá de procesos volcánicos o tectónicos. Las primeras grandes áreas de corteza continental pudieron haber existido durante el Arqueano temprano (aprox. 3.85 Ga) finalizado el bombardeo pesado tardío y una vez disminuidas las tasas de reciclamiento de corteza al disminuir la temperatura del manto [51]. Movimientos tectónicos y procesos volcánicos pudo haber ayudado a la formación de las cuencas

hidrológicas en estas masas continentales. Esto, aunado a la alta tasa de intemperismo de roca de composición mayoritariamente máfica, pudo haber contribuido a la formación de este tipo de lagos.

Existe evidencia de la presencia de lagos salinos en la formación Tumbiana, ubicada en el cratón de Pilbara, con una edad aproximada de 2-7+- 5 Ma. Dichos lagos fueron formados por el intemperismo de ceniza volcánica depositada en el sedimento lacustre del lago; la evaporación concentró las sales disueltas en una forma análoga a los procesos modernos [52]. Evidencia adicional se encuentra en la formación Rietgat, Sudáfrica, la cual consiste en una secuencia de flujos basálticos. En dicha formación, se encuentran estructuras sedimentarias asociadas a depósitos de un lago alcalino antiguo [53]. Actualmente, en el cratón de Yilgarn, Australia, se forman lagos salinos cuyo nivel freático está sujeto a ciclos de evaporación [54]. Su formación en rocas Arqueanas puede usarse como análogo a la formación de un lago primitivo. Aunque estas formaciones están fechadas en el Arqueano tardío, su existencia en ambientes geológicos que pudieron existir desde edades más tempranas sugiere que los lagos salinos pudieron ser prevalentes una vez que existiera corteza continental de composición basáltica.

De forma análoga a lagos salinos modernos, que son capaces de acumular fosfato. Estos ambientes pudieron haber actuado como concentradores de este elemento. El fosfato se acumularía al ser liberado por intemperismo de minerales fosfatados. En particular, el apatito tiende a disolverse en aguas acidas [55]. Las altas concentraciones de CO₂ atmosférico favorece la alteración de este mineral, liberando fosfato en concentraciones de 10 a 100 veces más altas a 1 μM, valor liberado actualmente por apatito alterado [12]. A diferencia de los lagos salinos modernos, donde se observa que el fosfato es utilizado como nutriente para el crecimiento de microorganismos, la ausencia de vida en el Arqueano favorece un aumento en la concentración del fósforo acumulado. Estos hechos sustentan la hipótesis que plantea que estos ambientes bajo condiciones ricas en CO₂, pudieron ser una fuente donde el fósforo se encontraría disponible para participar en procesos de síntesis abiótica.

7. Alchichica como análogo de un lago salino primitivo.

Alchichica es un lago volcánico tipo mar¹, ubicado en el Cinturón Volcánico Transmexicano. Este lago es producto de vulcanismo monogenético, asociado a la subducción de las placas de Cocos y Rivera [45], y es el único de la zona donde la composición de los depósitos volcánicos es predominantemente basáltica [56]. El maar está localizado en una zona con un promedio de precipitación anual menor a 400 mm año⁻¹, aunado a una tasa de evaporación mayor (500-600 mm año⁻¹) hace que la zona sea considerada como desértica. En consecuencia, el régimen hídrico de la cuenca será limitado por la tasa de evaporación de la zona. Los fluidos que alimentan la zona, provenientes de zonas con depósitos calcáreos, están enriquecidos en Ca²⁺ y HCO₃⁻ [49].

Respecto a la composición hidrogeoquímica, se reportan concentraciones totales de solutos disueltos variables, rondando entre 7.1 y 8.5 g L⁻¹. Los valores más recientes colocan este valor en 8.7 g L⁻¹ [49]. El lago es clasificado como alcalino rico en sodio, donde las principales sales precipitadas por evaporación son NaCl y Na₂CO₃. Los valores de pH registrados se encuentran en el intervalo de 8.7 - 9.0. Adicionalmente, el contenido de sílice disuelta es bajo (0.01 mM). Sedimentológicamente, la secuencia del lago se caracteriza por estar compuesta principalmente por calcita (CaCO₃), intercaladas con secuencias donde predominan arcillas y material calcáreo [57]. Las arcillas presentes, debido a la composición predominante de las rocas del lugar (basáltica), posiblemente sean arcillas del tipo montmorillonita y caolinita, productos del intemperismo de material máfico [48].

Los principales cationes y aniones disueltos en las aguas del lago son Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ y Br⁻. Respecto al fósforo, en la forma de PO₄³⁻, su concentración varía en función de la profundidad, siendo el valor más alto registrado de 5.16 μmol L⁻¹, a 60 m de profundidad [49]. Na⁺ es el catión predominante en las aguas, seguido del Mg, producto del intemperismo de los depósitos volcánicos locales. Ca²⁺ es secuestrado por la precipitación de minerales carbonatados. Los índices de saturación calculados con base al contenido iónico muestran que el sistema está sobresaturado respecto a carbonatos,

¹Cráter volcánico formado por una erupción freatomagmatica. Generalmente se encuentran llenos de agua y forman un lago cráter

mientras que se encuentra insaturado en minerales de fósforo (apatito). Adicionalmente a estas características geoquímicas, el lago cuenta con múltiples especies de plancton y microbialitas en la superficie, las cuales utilizan los nutrientes disponibles en el lago (entre ellos, PO_4^{3-}).

La saturación de este ambiente respecto a carbonatos, así como la nula presencia de minerales de fosfato, hace al lago de Alchichica un ambiente salino cuyas características químicas coinciden en parte con el modelo previamente propuesto [43]. Por lo tanto, es un ambiente geológico en el cual se acumula fosfato. Sin embargo, éste no llega a concentraciones altas debido a su consumo por parte del plancton y microbialitas locales. Así, sus características fisicoquímicas y geológicas pueden extrapolarse a un hipotético ambiente en el Arqueano temprano (Figura 4), donde una erupción freatomagmática en corteza de composición predominantemente basáltica pudo haber formado un maar primitivo, donde los altos niveles de CO_2 atmosférico favorece el intemperismo y liberación de iones de Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , por parte de fluidos ricos en CO_3^{2-} y HCO_3^- . Estos se acumularían y concentrarían, pudiendo haber formado un lago con condiciones similares a Alchichica, donde la ausencia de vida favorecería que se acumulara fosfato y, por lo tanto, crearía un ambiente donde podría favorecerse mecanismos de síntesis prebiótica que involucren a este elemento.

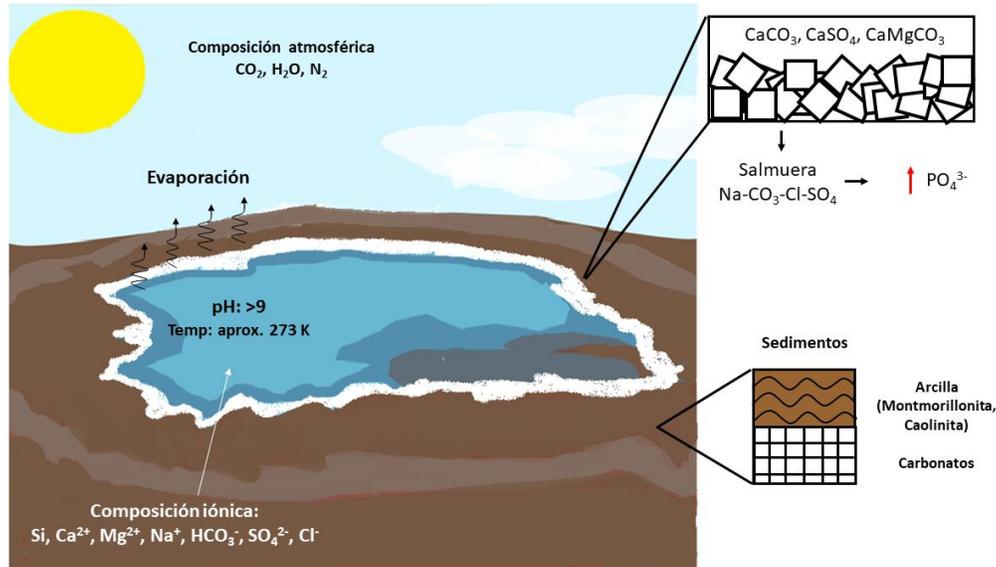


Figura 4. Análogo de un lago salino alcalino² en la Tierra primitiva. En una hipotética cuenca lacustre, las altas concentraciones de CO₂ atmosférico favorecería el intemperismo de las rocas locales, enriqueciendo las aguas de iones que promovería la precipitación de carbonatos y la formación de salmueras ricas en iones alcalinotérreos, que, de acuerdo con la hipótesis de Toner y Catling (2020), serían condiciones favorables para la acumulación de PO₄³⁻ en estos ambientes. La evaporación del lago, junto con la presencia de arcillas, podrían ser factores adicionales que aumentan la concentración de este anión y catalizarían posibles reacciones de fosforilación.

² Respecto a la alcalinidad en modelos de química prebiótica. La alcalinidad se considera un factor fisicoquímico importante para ciertas reacciones prebióticas, como la reacción de la formosa[6]. Sin embargo, existen múltiples modelos de síntesis prebiótica donde el pH no es la condición determinante para lograr la síntesis abiótica. Incluso, reacciones que tradicionalmente se han realizado bajo pH básicos, actualmente, han logrado replicarse en condiciones ácidas [58,59]. Para el caso específico del formaldehído, un factor importante y necesario para lograr estabilizar los intermediarios de la reacción de la formosa, es la presencia de cationes divalentes, como Ca²⁺ y Mg²⁺ [14,60]. Esto se discutirá mas a detalle en secciones posteriores.

1. Hipótesis

Si bajo condiciones alcalinas, en presencia de catalizadores inorgánicos (arcillas), el formaldehído puede polimerizarse para formar compuestos tipo azúcares y carbohidratos, bajo las condiciones fisicoquímicas de un lago salino alcalino, el formaldehído podrá reaccionar, con mecanismos similares a los de la reacción de la formosa, para formar moléculas de importancia biológica. Si al sistema se añade fuentes adicionales de otros aniones, como fosfato, es posible que puedan ocurrir reacciones de fosforilación, debido al papel catalítico de las especies iónicas los minerales presentes en el sistema.

2. Objetivos

A. General

Estudiar la estabilidad de formaldehído en condiciones fisicoquímicas que simulen el Lago de Alchichica, Puebla, México, el cual es usado como un análogo de un lago salino primitivo rico en carbonatos, donde la acumulación de fosfato (PO_4^{3-}) pudo haber sido plausible.

B. Particulares

1. Estudiar la interacción de formaldehído con fases minerales presentes en lagos salinos (arcillas).
2. Identificar los productos formados por reacciones tipo condensación catalizadas por las características fisicoquímicas del medio a partir de las reacciones de formaldehído en el sistema salino.
3. Determinar si es posible la formación de compuestos fosforilados en este tipo de ambientes geológicos.

Capítulo IV Metodología Experimental

1. Reactivos

DL-gliceraldehído (90%), paraformaldehído (99.9%), glioxal (40 %), glicolaldehído (>90%), D-glucosa (99.9%), D-ribosa (99.9%), sacarosa (99.9%), D₂O (99.8%), NaOH (99%), HCl (37 %), NaCl, MgSO₄ 7H₂O y Na₂HPO₄ 7H₂O se obtuvieron de Sigma-Aldrich®, St. Louis, MO, EE. UU. El formaldehído libre de metanol se preparó a partir de paraformaldehído de acuerdo con el método descrito por [22]. El acetonitrilo (HPLC), el etanol (HPLC), el H₂SO₄ (95-97%) α -D-glucosa 1-fosfato (97%) y la 2,4-dinitrofenilhidracina (DNFH) (97%) se obtuvieron de Merck Co.®, Kenilworth, NJ, EE. UU. Ca-Montmorillonita (STx-1), de Gonzalez County, Texas, EE.UU., y Na-montmorillonita (SWy-2) de Crook County, Wyoming, EE.UU., se obtuvieron del Source Clay Minerals Repository, Purdue University, IN, EE.UU.

2. Preparación de muestras

Para simular las condiciones fisicoquímicas del lago Alchichica, se preparó agua salina simulando la composición iónica del sistema. El agua salina consistió en una disolución acuosa de NaCl 0.02 mol L⁻¹, MgSO₄ 7H₂O 1 × 10⁻³ mol L⁻¹ y Na₂HPO₄ 7H₂O 0.05 mol L⁻¹. En el lago de Alchichica, la concentración total de Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ y SO₄²⁻ en la columna de agua es de aproximadamente 100, 87, 35 y 16 meq L⁻¹, respectivamente [49]. Las concentraciones de las sales se eligieron para que coincidieran con los valores publicados. Se hizo una excepción con MgSO₄ 7H₂O ya que el valor de concentración utilizado fue para aumentar la solubilidad de la sal a los volúmenes deseados (100 mL). La concentración total de iones del agua salina, el pH, la fuerza iónica y la temperatura se muestran en la Tabla 1. Esta agua se utilizó para la preparación de disoluciones acuosas concentradas (1.5 mol L⁻¹) de formaldehído libre de metanol. Las muestras se desgasificaron con Ar para eliminar el O₂ disuelto. El pH final de la disolución patrón de formaldehído en agua salina fue de 9.13.

Tabla 3. Características fisicoquímicas del agua salina simulada del lago Alchichica.

Ion	Concentración (mol L ⁻¹)	Temperatura (K)	Sistema de pH	Fuerza iónica (I)
Na ⁺	0.12	298	9.2	0.173
Cl ⁻	0.02			
Mg ²⁺	1 x 10 ⁻³			
SO ₄ ²⁻	1 x 10 ⁻³			
HPO ₄ ²⁻	0.05			

3. Experimentos de sorción

Para simular la interacción del formaldehído y las arcillas en un ambiente salino alcalino, se mezclaron 100 mg de mineral de arcilla con 5 mL de alícuotas de la disolución patrón de formaldehído en tubos de centrifuga de polipropileno de 15 mL (Beckman Coulter®, Brea, CA, EE. UU.). Los minerales utilizados fueron Na-Montmorillonita (SWy-2) y Ca-Montmorillonita (STx-1). El sistema se saturó con argón para crear una atmósfera anóxica, y los tubos de polipropileno se sellaron para preservar la integridad atmosférica.

Una vez preparadas, las mezclas de arcilla y formaldehído en los tubos de polipropileno se sometieron a agitación constante a intervalos de tiempo definidos (1, 24, 48, 168 y 336 h). Una vez transcurrido cada intervalo de tiempo, el mineral se separó de la fase acuosa utilizando una centrifuga Allegra XL-90 (Beckman Coulter®, Brea, CA, EE.UU.) a 25.000 rpm, a temperatura ambiente durante 15 min. El polvo mineral se secó y se conservó para su posterior análisis. Los sobrenadantes recolectados se filtraron utilizando filtros de jeringa Acrodisc de 12 µm (Whatman®, Chicago, IL, EE. UU.) y se almacenaron a 0 °C. La formación de nuevos compuestos orgánicos en los sobrenadantes de la muestra se monitoreo mediante cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC, por sus siglas en inglés) acoplada a detectores de ultravioleta (UV), Espectrometría de masas por ionización de electrospray (ESI/MS) e índice de refracción (RI); Estos análisis se repitieron para cada intervalo de tiempo utilizado en los experimentos de sorción. Después del

análisis, la fase acuosa se evaporó bajo un flujo de aire constante, hasta que los compuestos orgánicos disueltos precipitaron. El precipitado, un polvo blanco, se almacenó en un desecador conectado a vacío durante 24 h, para eliminar el exceso de agua en las muestras, y se almacenó para su posterior análisis.

4. Análisis de compuestos con grupo carbonilos (C=O)

Utilizando HPLC-UV, se identificaron los aldehídos, como sus derivados de 2,4-dinitrofenilhidrazina. La derivatización de los compuestos carbonílicos requirió la reacción de 4 mL de alícuotas de los sobrenadantes de la muestra con 4 mL de alícuotas del reactivo de DNFH (0.4 mg de DNFH disuelto en 2 mL de H₂SO₄, 3 mL de H₂O y 25 mL de etanol) durante 12 h. Los derivados carbonílicos precipitaron como cristales amarillo-anaranjados, que se filtraron, secaron, recrystalizaron y volvieron a disolver en acetonitrilo para su posterior análisis. Se prepararon los derivados DNFH de formaldehído, glioxal, piruvaldehído y DL-gliceraldehído, para ser utilizados como patrones para la detección de compuestos carbonílicos en las muestras experimentales.

5. Análisis de muestras: Experimentos de sorción

5.1. Espectroscopía Raman

Para identificar la estructura química de los patrones orgánicos y los productos de reacción, se utilizó espectroscopía Raman. Los sólidos orgánicos precipitados, derivados de las muestras experimentales, se prensaron entre un dos laminas delgadas de NaCl, a manera de pastilla, y se utilizó la sonda Raman para analizar la muestra. Los espectros Raman se registraron utilizando un espectrómetro Raman portátil Optosky ATR 3000. La sonda Raman, que contiene un láser de clase IIIB, se colocó a una distancia operativa de la muestra de 6 mm; La potencia del láser se mantuvo en un valor de potencia constante de 400 mW para evitar daños a la muestra. Los espectros se registraron en el intervalo de 3000 a 150 cm⁻¹, con una resolución de ±5 cm⁻¹.

5.2. Espectroscopía de FTIR-ATR

Los espectros infrarrojos de los sólidos orgánicos precipitados (como polvo orgánico seco) y las arcillas antes y después de la sorción (como polvo mineral seco) se registraron utilizando espectroscopía infrarroja transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer® Spectrum 100-FTIR-ATR, acoplado a un accesorio de reflectancia total atenuada horizontal (HATR), con un elemento de reflexión que consiste en un cristal de ZnSe (Perkin Elmer®). El ángulo de incidencia en la celda de cristal es de 45°. Para cada muestra, se recolectó un espectro de fondo del entorno y la celda vacía. Los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , utilizando 25 escaneos por muestra y una resolución de 4 cm^{-1} .

5.3. Análisis de fosfato remanente en disolución después de sorción con arcillas STx-1 y SWy-2

El fosfato remanente (HPO_4^{2-}) en disolución se determinó mediante una valoración ácido-base de los sobrenadantes acuosos de las muestras después de la sorción con arcillas STx-1 y SWy-2. Se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) 0.01 mol L^{-1} como valorante, cuantificando la formación de Na_2HPO_4 en el sistema, cuyo punto de equivalencia tiene un valor de pH de 9.4. La descripción completa del método se proporciona en [62]. El pH de los sobrenadantes de la muestra después de la sorción fue de 7.8 y 8.12, para las muestras STX-1 y SWy-2, respectivamente. Por lo tanto, todas las muestras se acidificaron con HCl 0.1 mol L^{-1} a un pH de 6.0. A partir de ese valor de pH, se adicionó NaOH a 5 mL de alícuotas de los sobrenadantes, midiendo el pH hasta alcanzar el punto de equivalencia. Conociendo el volumen total de valorante utilizado, se calculó la concentración de fosfato en el punto de equivalencia. El mismo procedimiento se repitió en nuestras soluciones salinas iniciales de formaldehído para determinar la concentración de fosfato en el sistema antes de la sorción. La curva de valoración de las muestras experimentales se determinó con un potenciómetro ThermoScientific® VersaStar Pro, acoplado a un electrodo Orion ROSS 8157 UWMMD pH/ATC.

5.4. Análisis de HPLC

Para la caracterización de los tiempos de retención de azúcares y compuestos con grupos funcionales C=O y C-OH se utilizó un detector ACQUITY UPLC ELS de Waters®, acoplado a un sistema de suministro multisolvente Waters® 600E. Los compuestos se separaron en una columna de 5 µm (4,6 × 250 mm) GL Sciences®, Torrance, CA, EE. UU. Inerstil NH₂ utilizando elución isocrática a 1.0 mL/min con una fase móvil compuesta por un 60% de acetonitrilo y un 40% de agua.

Para el análisis de la relación m/z de los compuestos con grupos funcionales C=O y C-OH detectados, se utilizó HPLC acoplado a un detector ESI-MS. El análisis se llevó a cabo con una bomba HPLC 515 Waters® acoplada a un sistema de detección de masas de cuadrupolo único SQ-2 Waters®, con ionización por electrospray en modo negativo (ESI⁻). Se utilizaron los siguientes valores de voltaje: Cono: 20 V. Capilar: 2.55 kV. Se empleó una temperatura de desolvatación de 350 °C. La separación se hizo utilizando una columna de 5 µm (4,6 × 250 mm) GL Sciences®, Torrance, CA, EE. UU., diseñada específicamente para la separación de carbohidratos, utilizando elución isocrática a 0.8 mL/min con una fase móvil compuesta por 60% de acetonitrilo y 40% de agua.

Para al análisis de compuestos fosforilados, se empleó una bomba de HPLC Azura P 4.1s Knauer®, Berlín, Alemania equipada con un detector Knauer® Smartline 2300 RI. Se utilizó una columna de exclusión aniónica Wescan de 10 µm (7,5 × 300 mm) Alltech®, Illinois, EE.UU., utilizando elución isocrática a 0.5 mL/min con una fase móvil de H₂SO₄ 1.5 mmol L⁻¹ con acetonitrilo al 10%. Todas las mediciones cromatográficas se realizaron en condiciones estándar de presión y temperatura (25 °C y 1 atm presión atmosférica).

5.5. Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ³¹P

Para obtener el espectro de resonancia magnética nuclear de ³¹P (³¹P RMN) de los sólidos precipitados después de la sorción con arcillas SWy-2 y STx-1, se utilizó un espectrómetro Bruker®, Fallanden, Suiza 400 MHz Avance III HD. 5 mg de las muestras solidas fueron disueltas en 0.7 mL de D₂O, y transferidas a tubos de cristal de 5 mm para obtener sus respectivos espectros. Las mediciones de RMN se llevaron a condiciones estándar de presión y temperatura (25 °C y 1 atm presión atmosférica).

6. Análisis de muestras: Compuestos con grupo funcional carbonilo (C=O)

6.1. HPLC-UV

Para el análisis de los compuestos que contienen el grupo carbonilo, y sus derivados de DNFH, se utilizó HPLC-UV. Se utilizó una bomba HPLC Varian®, California, USA 9010, acoplada a un detector UV-Vis Varian® 9060. Los derivados de los compuestos carbonílicos se analizaron midiendo su absorbancia a 350 nm. Los derivados se separaron en una columna SUPELCO® Supelcosil LC-18 C-18 (250 × 4.6 mm) utilizando elución isocrática, con un flujo de 1.0 mL/min, usando una fase móvil compuesta por 70% de acetonitrilo y 30% de agua. Los resultados se registraron utilizando un integrador HP® California, EE. UU., 3396A.

7. Análisis de equilibrios químicos en la disolución salina

Para calcular la concentración total de iones y el índice de saturación (SI) de todos los sólidos posibles en disolución después de que las sales disueltas se equilibraran en el sistema, las concentraciones y el SI se modelaron utilizando el software de modelación Chemical Equilibrium Modeling System MINEQL+ Versión 5.0, distribuido como software libre.

MINEQL+ es un software diseñado para el modelado de equilibrios químicos. Este resuelve ecuaciones de balance de masa utilizando valores conocidos de constantes de equilibrio. Las consideraciones teóricas y ecuaciones de MINEQL se discuten en detalle en [63]. Los valores de la constante de equilibrio son referencias utilizando la base de datos termodinámica MINTEQA2 de la USEPA [26]. Para la concentración inicial de especies iónicas, se consideró Na^+ (0.12 mol L^{-1}), Cl^- (0.02 mol L^{-1}), Mg^{2+} ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), SO_4^{2-} ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). El fosfato se introdujo en el sistema como HPO_4^{2-} (0.05 mol L^{-1}). Todas las ecuaciones de equilibrio se resolvieron utilizando los siguientes valores como constantes: pH 9.13, fuerza iónica (I) 0.174, temperatura 288 K y una pCO_2 de 3.5 atm. I se calculó usando la ecuación de Debye-Hückel Davies [46]. Los valores de temperatura y pCO_2 fueron elegidos ya que recrean las condiciones ambientales utilizadas para los experimentos de sorción. Los cálculos teóricos se repitieron utilizando una pCO_2 de 0.3 bar y una temperatura de 288 K; para simular el equilibrio en las condiciones ambientales esperadas del Arqueano temprano [65].

1. Análisis de formaldehído y arcillas

El espectro IR de la montmorillonita SWy-2 (Na) y STx-1 (Ca) (Figura 5 y 6, respectivamente) muestra bandas vibracionales asociadas con vibraciones de enlace Si-O; 797, 697 cm^{-1} para SWy-2 y 797, 693 cm^{-1} para STx-1. Adicionalmente, la vibración de los grupos OH está presente en ambos tipos de montmorillonitas. Utilizando como referencia las bandas vibracionales publicadas en la literatura [66]. Se pueden asignar las bandas de 883 cm^{-1} y 863 cm^{-1} en SWy-2 a la vibración de flexión de $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ y AlMgOH . En cuanto a STx-1, la banda de 843 cm^{-1} está asociada a la vibración de los grupos MgOH .

Para el paraformaldehído, el espectro IR (Figura 7) muestra bandas vibracionales asociadas a los carbonos de metileno sp^3 (2981, 2921, y 1468 cm^{-1}). La banda de vibración de 1088 cm^{-1} está asociada al estiramiento asimétrico C-O de un grupo éter. Esta información confirma que la muestra es paraformaldehído cristalino puro. Adicionalmente, se distingue una banda débil en la región de 3000 cm^{-1} . Estas vibraciones podrían estar asociadas a grupos OH presentes en la muestra. Sin embargo, la falta de la banda de vibración de estiramiento C-OH sugiere que el principal enlace C-O en el compuesto orgánico es el enlace éter.

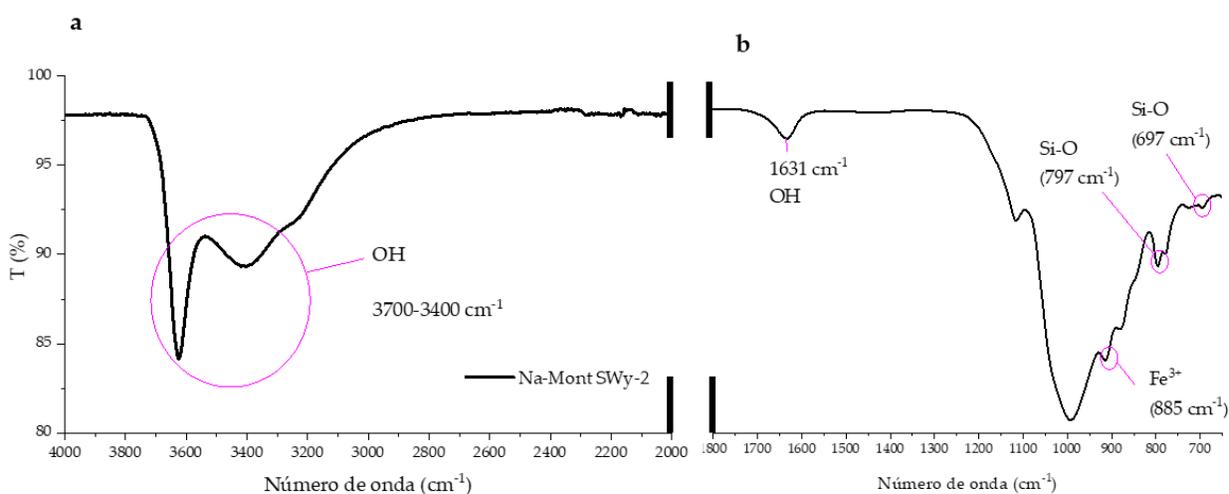


Figura 5. Espectro IR de muestras de Na-Montmorillonita (SWy-2). a) 4000-2000 cm^{-1} . b) 2000-650 cm^{-1}

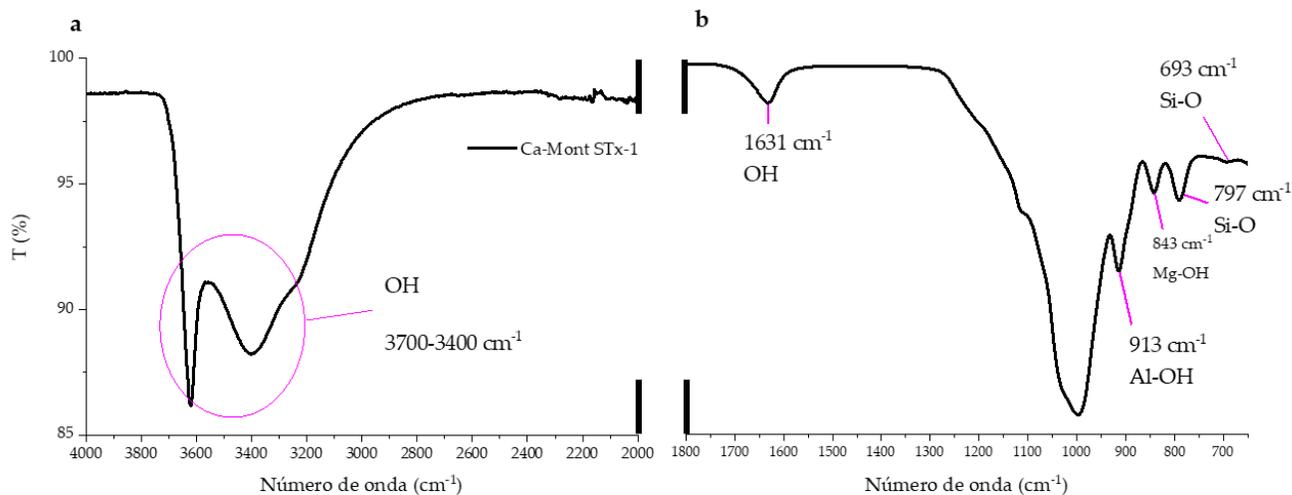


Figura 6. Espectro IR de muestras de Ca-Montmorillonita (STx-1). a) 4000-2000 cm^{-1} b) Región 2000-650 cm^{-1}

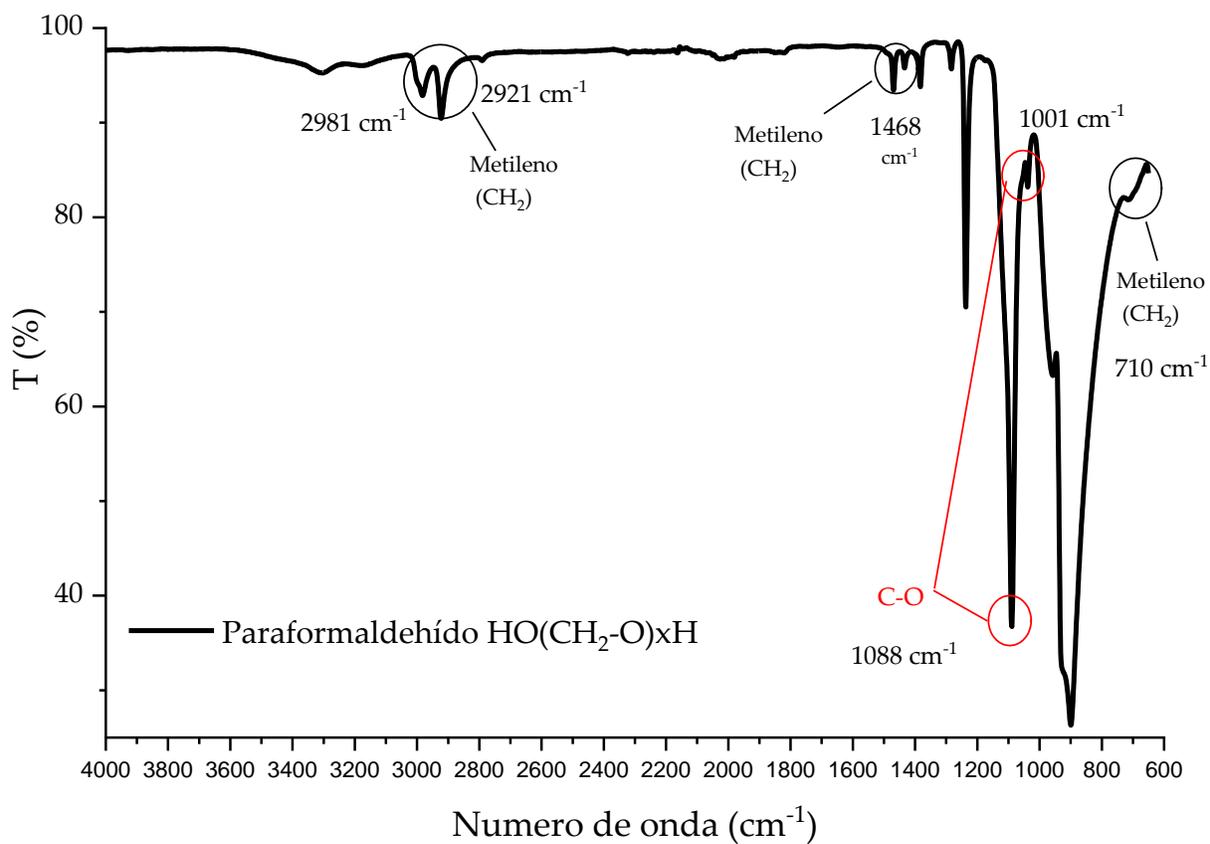


Figura 7. Espectro IR de polvo de paraformaldehído.

2. Equilibrio químico del agua análoga de Alchichica

Para determinar la concentración total de iones de las especies disueltas en la disolución salina utilizada como análogo de Alchichica, se consideraron 25 °C en atmósfera libre de O₂, con pCO₂ de 3.5 atm. Las concentraciones calculadas se muestran en la Tabla 4. Estos valores representan la concentración total de especies no precipitadas. La cantidad de fosfato libre (PO₄³⁻) en disolución es inferior a 0.05 mol L⁻¹, debido a la presencia de especies químicas adicionales que eliminan este ion del medio. Debido a la alta concentración de Na⁺ de las aguas (0.12 mol L⁻¹), el NaHPO₄⁻ es una de las principales especies de fosfato presentes en disolución, representando el 26% del P total en el sistema (Tabla 5). La concentración máxima de fosfato soluble, representada por el ion HPO₄²⁻ es de 3.56x10⁻² mol L⁻¹, lo que representa el 71.3 % del P total disponible. La discrepancia en la concentración con el valor experimental calculado puede atribuirse a las diferencias causadas por la dispersión en las mediciones de pH. A altas concentraciones de Na⁺, los electrodos de pH pierden precisión debido a la saturación de la membrana de intercambio. El análisis del índice de saturación³ (IS) de todos los sólidos posibles en soluciones muestra un equilibrio complejo de fases minerales potenciales. Sin embargo, en las condiciones actuales de temperatura, pH y concentración, encontramos que la única especie mineral en equilibrio con la concentración de iones es Mg₃(PO₄)₂ (Tabla 6). El IS de 0 sugiere un equilibrio inestable, en el que los cambios en la concentración de Mg²⁺ disuelto podrían favorecer la precipitación de esta fase mineral.

Tabla 4. Concentración total de especies iónicas disueltas en agua análoga de Alchichica

Ion	Concentración (mol L ⁻¹)
[Na ⁺]	0.12
[Cl ⁻]	0.02
[Mg ²⁺]	5.68x10 ⁻⁴
[SO ₄ ²⁻]	1x10 ⁻³
[PO ₄ ³⁻]	4.97x10 ⁻²
[CO ₃ ²⁻]	1.12x10 ⁻²

³ Índice de Saturación: Parámetro utilizado por MINEQL para determinar la saturación de una especie mineral respecto a la disolución. Valores superiores a 0 indican que la especie estará precipitada. Valores inferiores a 0 indican que la especie podría formarse, pero su concentración no es lo suficientemente alta para precipitar. Valores iguales a 0 indican que la especie sólida se encuentra en equilibrio con el sistema.

Tabla 5. Especies químicas derivadas de PO_4^{3-} en agua análoga de Alchichica.

Especie química	Concentración (mol L ⁻¹)	Total %
PO_4^{3-}	8.979×10^{-5}	0.18
$\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$	4.252×10^{-7}	0.00085
$\text{MgHPO}_4(\text{aq})$	3.535×10^{-4}	0.707
NaHPO_4^-	1.342×10^{-2}	26.8
H_2PO_4^-	1.708×10^{-4}	0.342
HPO_4^{2-}	3.566×10^{-2}	71.3
H_3PO_4	1.322×10^{-11}	0
MgPO_4^-	1.935×10^{-5}	0.0387
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s})$	1.439×10^{-4}	0.576
Total P	0.04971	100

Tabla 6. Índices de saturación de todas las fases minerales posibles en el agua análoga de Alchichica.

Fase Mineral	IS
Hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	-7.956*
Artinita ($\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	-3.301*
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-4.821*
Periclasa (MgO)	-7.611*
Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	-2.871*
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-0.452*
Nesquehonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	-3.004*
Natrón ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	-4.289*

Epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	-5.747*
Mirabilita ($\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	-4.686*
Halita (NaCl)	-4.58*
Magnesita (MgCO_3)	-0.214*
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	0
Thenardita (NaSO_4)	-6.122*

*Los valores negativos indican que el sólido está subsaturado en el sistema acuoso y, por lo tanto, no puede precipitar. Valores de 0 indican que la especie se encuentra en equilibrio con el sistema.

Para estudiar cómo cambia el equilibrio químico del sistema en una atmósfera rica en CO_2 , se repitieron los cálculos anteriores utilizando una $p\text{CO}_2$ de 0.3 bar y una temperatura de 288 K, que son las presiones parciales calculadas necesarias para alcanzar las temperaturas medias globales modernas durante el Arqueano temprano [65]. La concentración total de iones disueltos se muestra en la Tabla 7. A comparación de las concentraciones del sistema con valores modernos de $p\text{CO}_2$, la cantidad de fosfato soluble aumenta en casi un 30%, aumentando la disponibilidad de este ion en las aguas salinas (Tabla 8). El análisis del SI muestra que la magnesita (Tabla 9) es la especie mineral en equilibrio con el sistema, debido al aumento de la presión atmosférica de CO_2 (más de 1000 veces más que los valores preindustriales de CO_2).

Tabla 7. Concentración simulada de especies iónicas disueltas en agua análoga de Alchichica en una atmósfera probable del Arqueano temprano.

Ion	Concentración (mol L^{-1})
$[\text{Na}^+]$	0.12
$[\text{Cl}^-]$	0.02
$[\text{Mg}^{2+}]$	2.58×10^{-5}
$[\text{SO}_4^{2-}]$	1×10^{-3}
$[\text{PO}_4^{3-}]$	0.05
$[\text{CO}_3^{2-}]$	1.07×10^{-2}

Table 8. Especies químicas derivadas de PO_4^{2-} en agua análoga de Alchichica en una probable atmósfera arqueana temprana.

Espece química	Concentración (mol L ⁻¹)	Total %
PO_4^{3-}	9.63×10^{-5}	0.19
$\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$	7.08×10^{-10}	0
$\text{MgHPO}_4(\text{aq})$	5.77×10^{-7}	0.0011
NaHPO_4^-	1.25×10^{-3}	2.5
H_2PO_4^-	2.4×10^{-4}	0.491
HPO_4^{2-}	4.8×10^{-2}	96.8
H_3PO_4	1.71×10^{-11}	0
MgPO_4^-	2.51×10^{-8}	0
Total P	0.05	100

Table 9. Índices de saturación de todas las fases minerales posibles en el agua análoga de Alchichica en una probable atmósfera arqueana temprana.

Fase Mineral	IS
Hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	-11.770*
Artinita ($\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	-6.795*
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-7.676*
Periclasa (MgO)	-11.385*
Brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	-6.419*
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-3.256*
Nesquehonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	-3.059*
Natrón ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	-3.099*

Epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	-8.459*
Mirabilita ($\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	-6.288*
Halita (NaCl)	-5.592*
Magnesita (MgCO_3)	0
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	-8.465*
Thenardita (NaSO_4)	-8.263*

*Los valores negativos indican que el sólido está subsaturado en el sistema acuoso y, por lo tanto, no puede precipitar. Valores de 0 indican que la especie se encuentra en equilibrio con el sistema.

3. Estabilidad del formaldehído en el sistema salino simulado

La cuantificación del formaldehído remanente en las muestras experimentales se determinó midiendo la densidad óptica del derivado de dinitrofenilhidrazina de formaldehído (formaldehído-DNFH), a 350 nm en función del tiempo de sorción, empleando la ley de Lambert-Beer para calcular la concentración de la muestra. La curva de calibración se construyó utilizando los estándares de formaldehído-DNFH, con un intervalo de concentración de 1×10^{-5} a 1×10^{-1} mol L⁻¹. El análisis de HPLC-UV-Vis muestra que el formaldehído es lábil en las condiciones experimentales (Figura 8). El porcentaje total de formaldehído remanente disminuye proporcionalmente al tiempo de sorción. La velocidad de descomposición es independiente del tipo de arcilla presente en el sistema, ya que ambos minerales exhiben valores de descomposición similares. Sin embargo, la descomposición del formaldehído es ligeramente mayor en el sistema con arcilla SWy-2. El formaldehído se descompone hasta un total de 94.16% en el tiempo máximo de sorción, cuando se expone a la arcilla STx-1. Para la arcilla SWy-2, la descomposición es un 3.485 % mayor. En cuanto a los productos de descomposición, un análisis exhaustivo de los sobrenadantes acuosos mediante HPLC-ESI-MS y del sólido orgánico precipitado tras la evaporación de la muestra orgánica puede aportar información adicional sobre su naturaleza química.

El espectro IR del sólido orgánico precipitado, formado a partir de la sorción en SWy-2 (Figura 9), muestra bandas vibracionales asociadas a carbonos sp³, las bandas de vibración de 1084, 1065 cm⁻¹ asociadas con el enlace C-OH y una banda de vibración a 1622 cm⁻¹. En cuanto al sólido orgánico precipitado formado a partir de la sorción en STx-1 (Figura 10), se detectan las bandas de vibración asociadas a carbonos sp³ y sp².

Adicionalmente, se detecta la banda asociada a la vibración del enlace C-O de grupos éter.

Los espectros Raman pueden proporcionar información adicional sobre la naturaleza de los grupos funcionales presentes en la muestra. Los espectros de las muestras después de la sorción con las arcillas STx-1 y SWy-2 se muestran en las Figuras 11 y 12. Las bandas vibratorias más notables son las de 1090, 1075, 1052, 910 y 865 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de enlace C-O y C-H. La banda vibratoria 1600, correspondiente al carbono sp^2 (C=C), está presente en ambos sistemas. Además, las muestras derivadas de la sorción con SWy-2 tienen una banda de vibración a 1700 cm^{-1} , asociada a un enlace carbonilo C=O. Cabe destacar que esta banda de vibración está ausente en las muestras derivadas de la sorción con STx-1 (Figura 12).

Se puede realizar un análisis de los modos de estiramiento P-O en la región de 800 a 1300 cm^{-1} , ya que los picos de diagnóstico de fosfato suelen aparecer en estas frecuencias. Las muestras experimentales derivadas de la sorción con SWy-2 como STx-1 (Figura 13) muestran bandas vibracionales a 1087, 930 y 862 cm^{-1} , que podrían corresponder a los modos de estiramiento P-O de compuestos fosfatados [67–69].

Se utilizó HPLC-ESI-MS para la detección de carbohidratos en los sobrenadantes de la muestra, analizados después de la sorción con SWy-2 (Figura 14) y STx-1 (Figura 15). Los tiempos de retención de los carbohidratos estándar se muestran en la Tabla 10. Ambas muestras se monitorizaron utilizando el modo Total Ion Count (TIC), con ionización negativa. El cromatograma iónico total muestra dos señales, con tiempos de retención de 9.2 y 16.4 minutos. Ninguno de los tiempos de retención detectados coincide con los de los carbohidratos estándar utilizados. Además, cada señal tiene múltiples valores de la relación m/z (Figura 14, 15), lo que sugiere la fragmentación de los compuestos orgánicos separados.

Tabla 10. Tiempos de elución de carbohidratos estándar.

Columna de 5 μm de GL Sciences® Inertsil NH ₂	
Compuesto	Tiempo de elución (min)
D-glucosa (C ₆ H ₁₂ O ₆)	9.8 ± 0.03
D-ribosa (C ₅ H ₁₀ O ₅)	7.7 ± 0.08
Sacarosa (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₂)	11.37 ± 0.2

Adicionalmente a los compuestos isómeros de carbohidratos, se detectaron aldehídos mediante HPLC-UV. En la Tabla 11 se presentan los tiempos de elución de los derivados de DNFH de aldehídos estándar para las condiciones experimentales utilizadas. Los sobrenadantes acuosos derivatizados presentaron varios picos en el cromatograma. Los aldehídos desconocidos detectados en los sobrenadantes de la muestra se identificaron comparando sus tiempos de retención con los de los aldehídos estándar. Los aldehídos detectados después de la sorción con SWy-2 y STx-1 son glicolaldehído y glioxal. (Figura 16). La concentración máxima de estos aldehídos en solución se alcanza a las 336 horas. Además, su formación se detecta en los tiempos de sorción más bajos.

Tabla 11. Tiempos de elución de aldehídos derivatizados con DNFH.

SUPELCO® Supelcosil LC C-18 Columna.	
Compuesto	Tiempo de elución (min)
Glicialdehído-DNFH	3.0
Glicolaldehído-DNFH	3.4
Formaldehído-DNFH	4.16 ± 0.3
Glioxal-diDNFH	7.623 ± 0.7

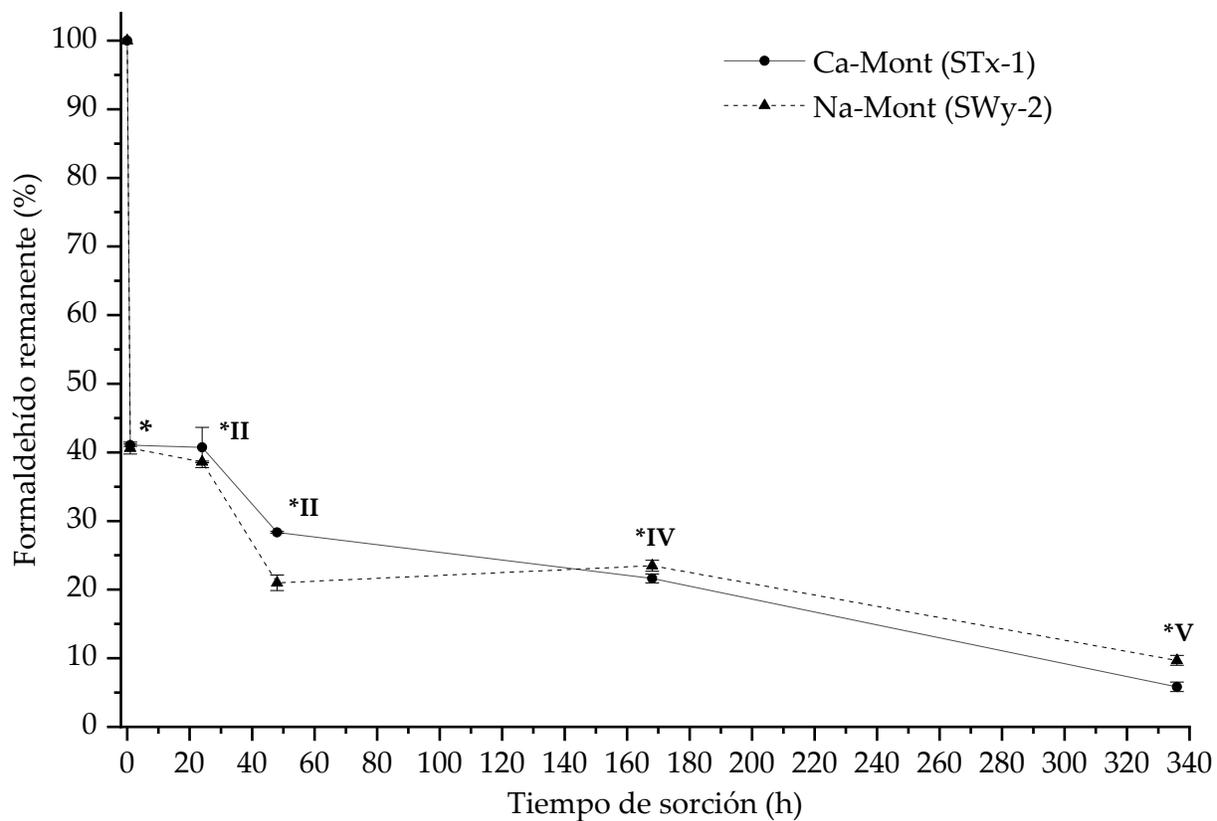


Figura 8. Curva de descomposición del formaldehído en las condiciones experimentales en función del tiempo de sorción. * 1 hora de sorción. *II: 24 horas de sorción. *III: 48 horas de sorción. *IV: 168 horas de sorción. *V: 336 horas de sorción.

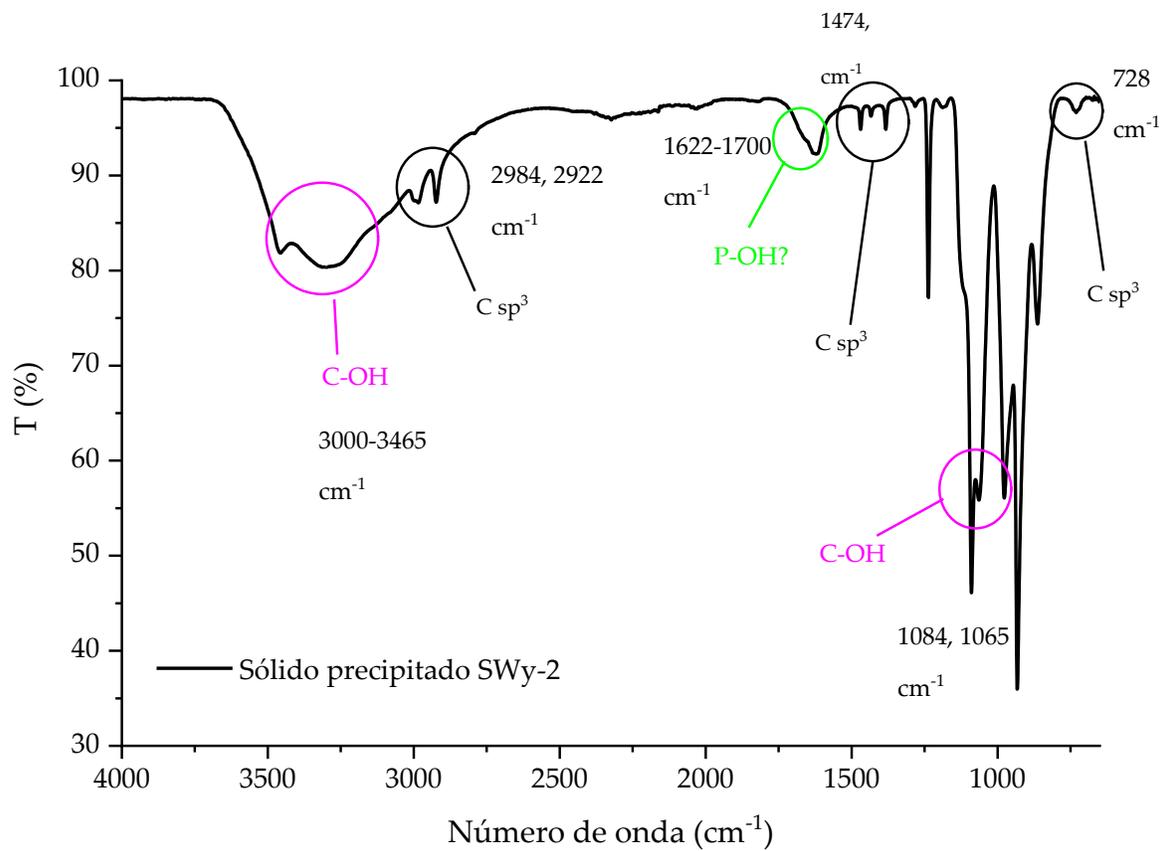


Figura 9. Espectro IR de sólidos orgánicos precipitados formados después de la sorción con arcilla SWy-2.

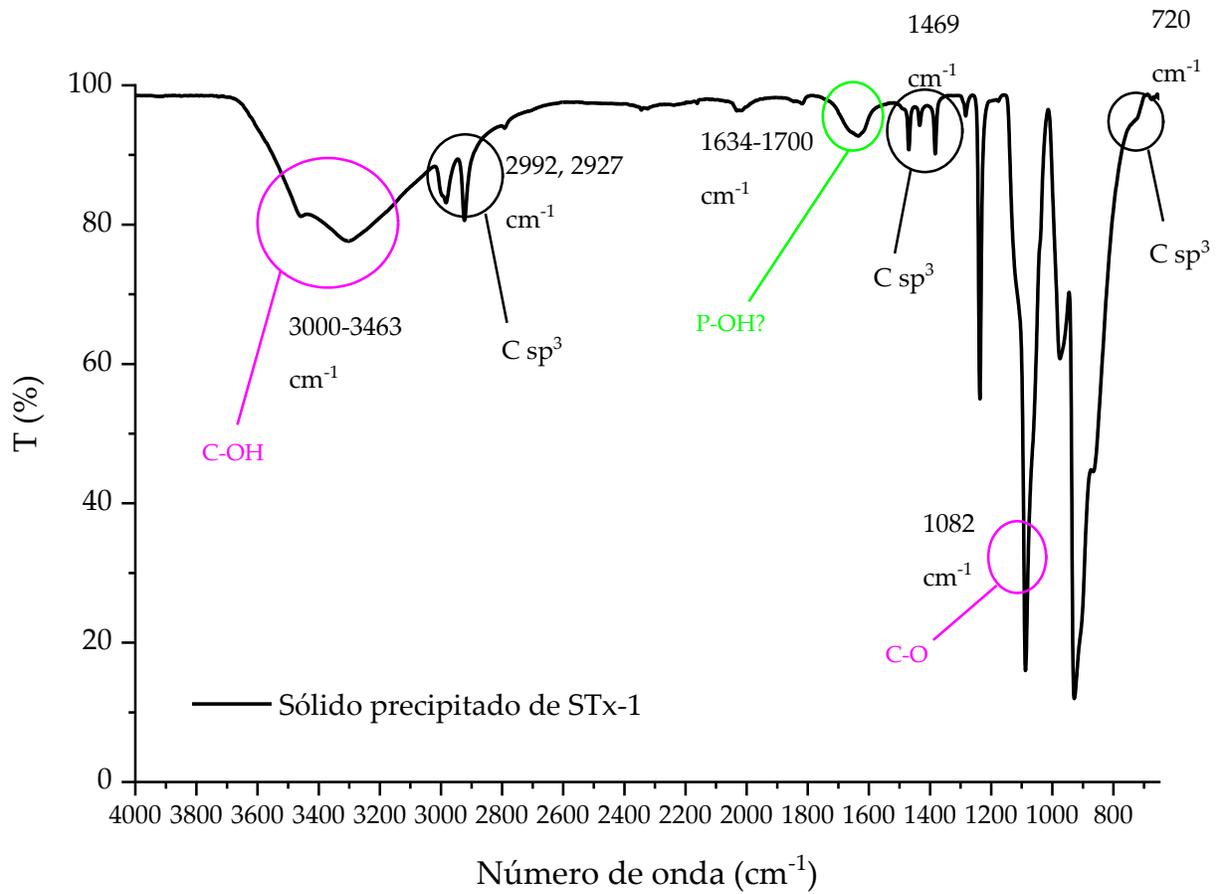


Figura 10. Espectro IR de sólidos orgánicos precipitados formados después de la sorción con arcilla STx-1.

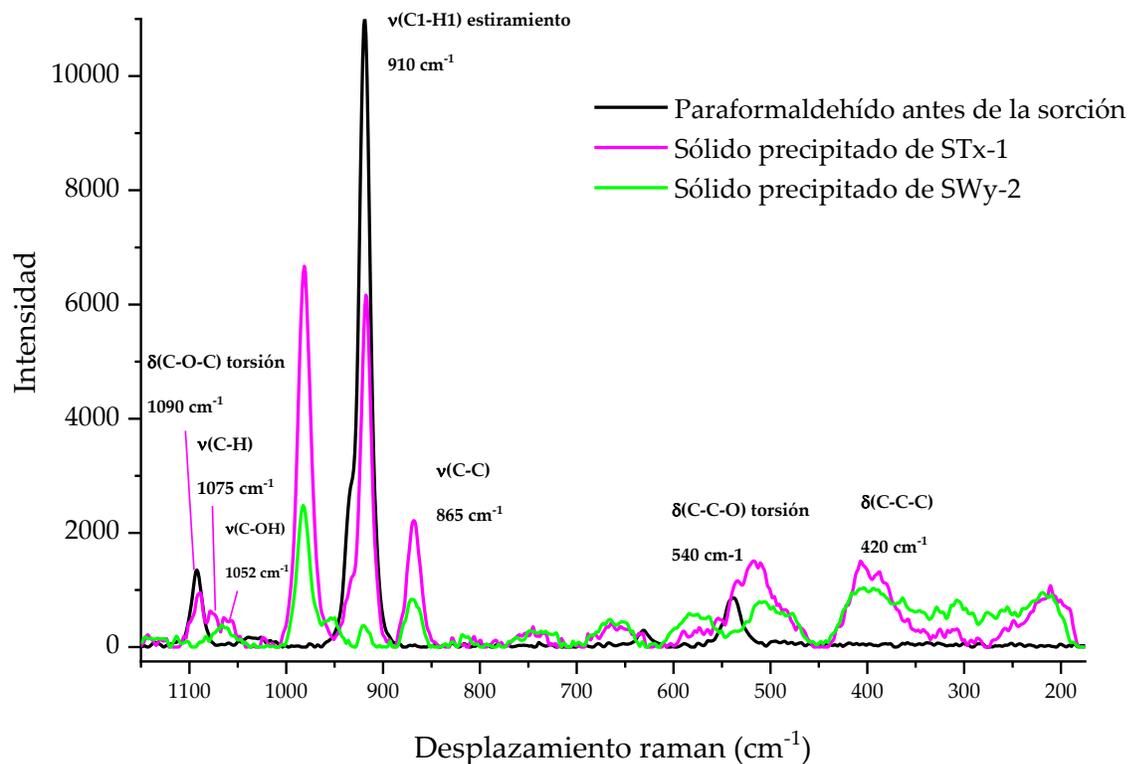


Figura 11. Espectro Raman del sólido orgánico precipitado formado después de la sorción (1150-800 cm^{-1}).

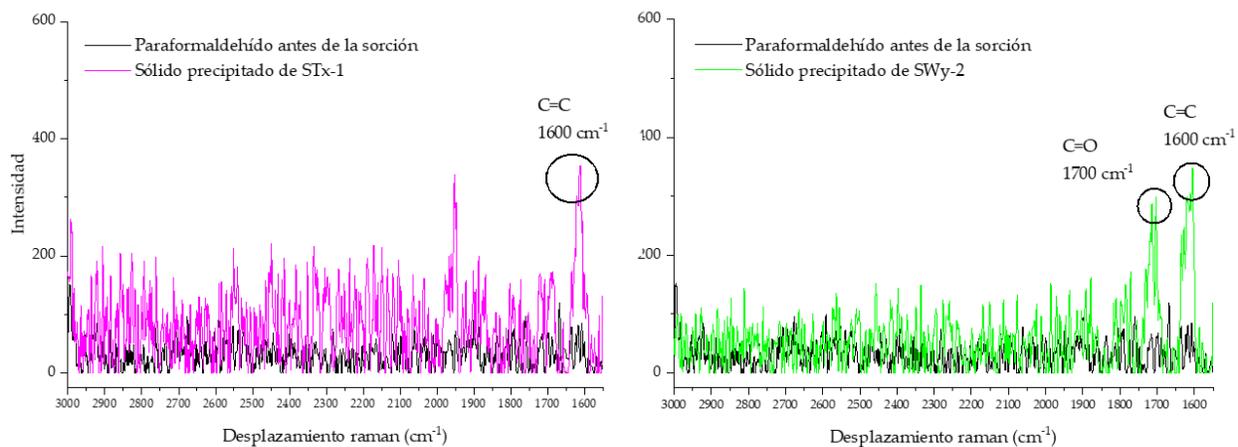


Figura 12. Espectro Raman del sólido orgánico precipitado formado después de la sorción (3000-1150 cm^{-1}).

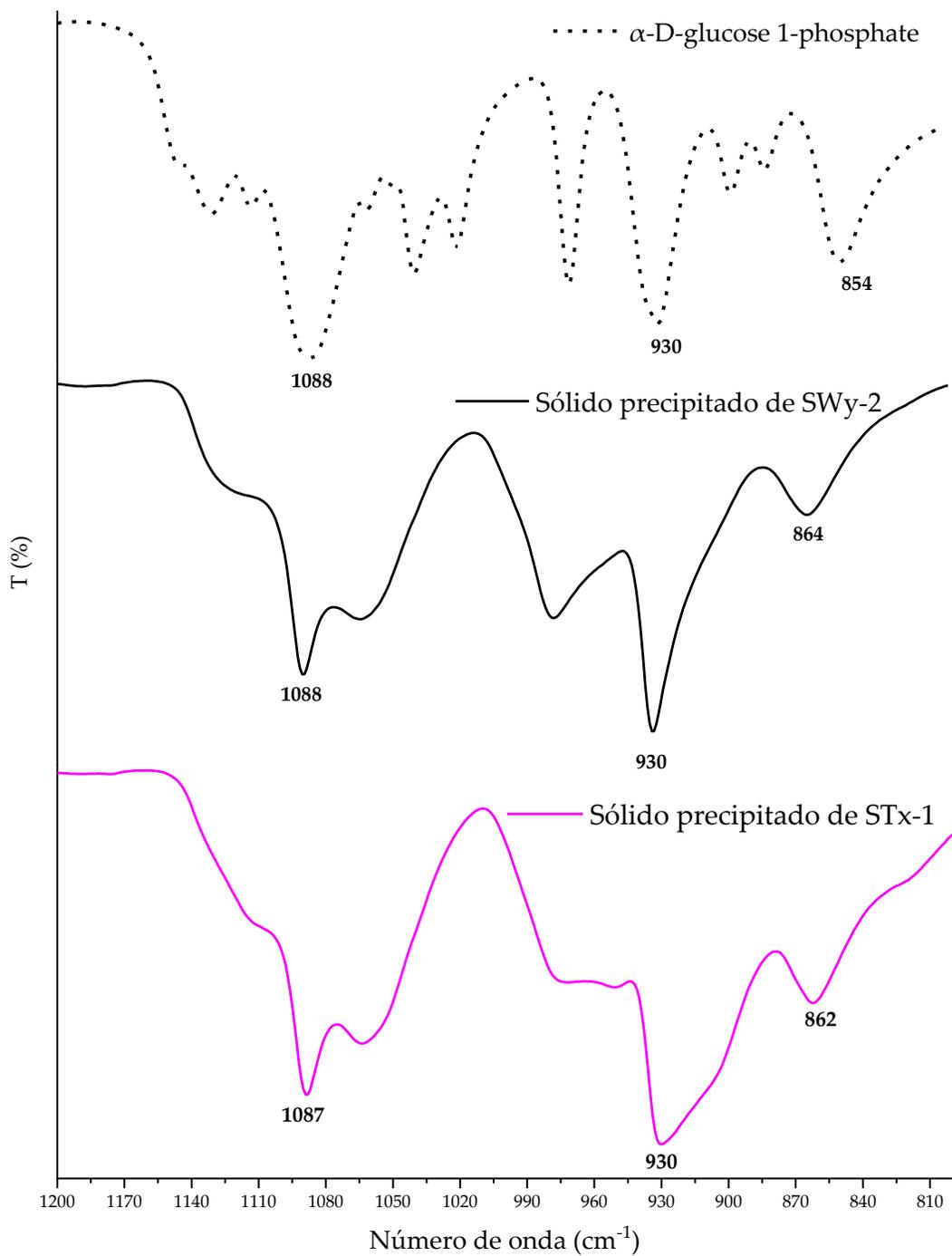


Figura 13. Espectro IR en 1200-800 cm⁻¹ de sólidos orgánicos precipitados formados después de la sorción con arcillas SWy-2 y STx-1, en comparación con un estándar de α -D-glucosa 1-fosfato. Las bandas de 1088, 930 y 862 cm⁻¹ están asociadas a las frecuencias de vibración del grupo fosfato [67].

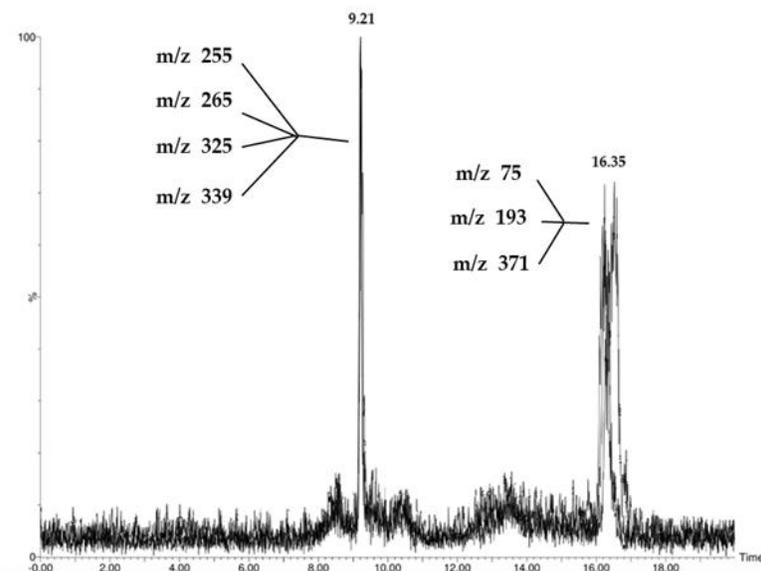


Figura 14. Cuenta total de iones HPLC-ESI-MS para compuestos similares a azúcares detectados en sobrenadantes de muestra de sorción de formaldehído con SWy-2 simulando un lago salino.

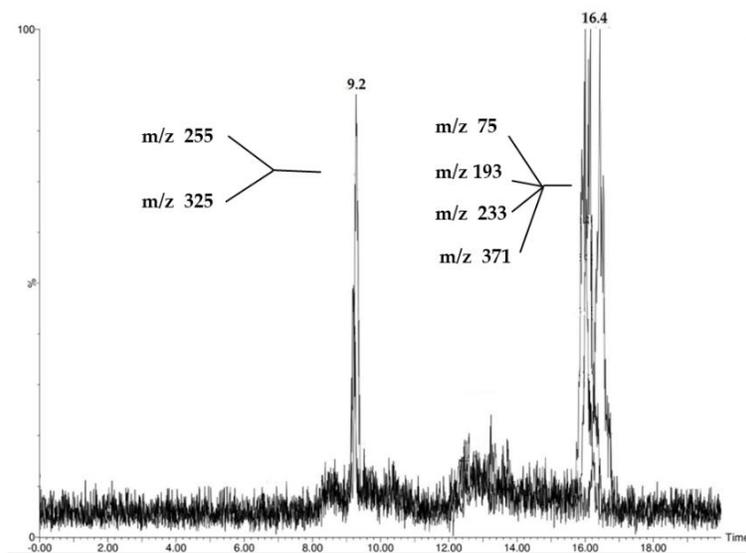


Figura 15. Cuenta total de iones HPLC-ESI-MS para carbohidratos detectados en sobrenadantes de muestra de sorción de formaldehído con STx-1 simulando un lago salino.

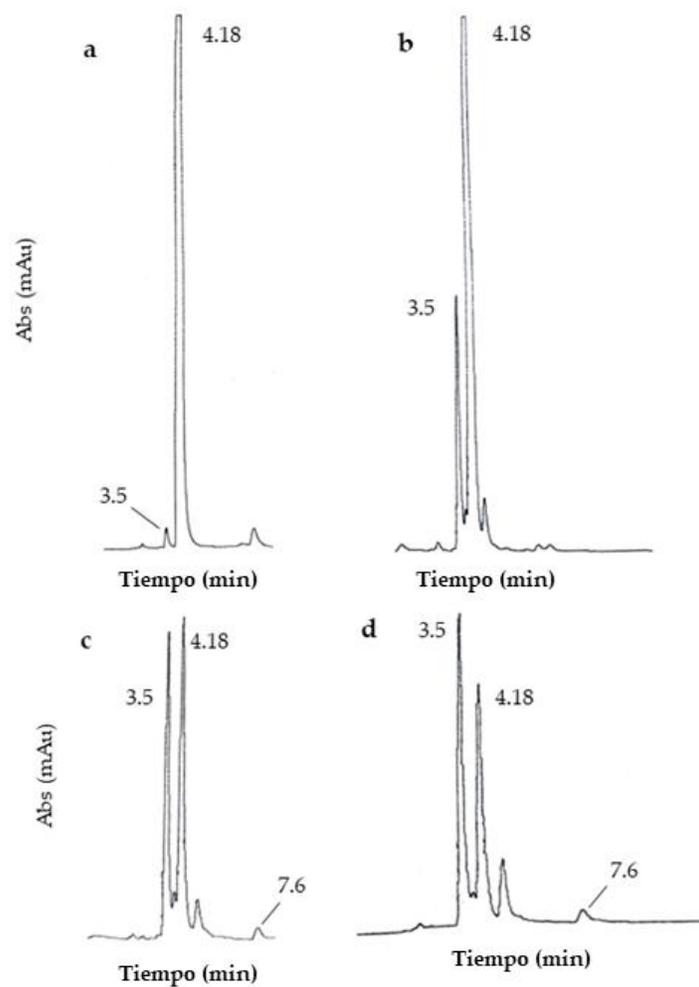


Figura 16 Cromatograma por HPLC de sobrenadantes de muestra derivatizados con DNFH en diferentes tiempos de sorción. a) Sobrenadante de la muestra después de 60 min de sorción con STx-1. b) Sobrenadante de la muestra después de 60 min de sorción con SWy-2. c) Sobrenadante de la muestra después de 336 h de sorción con STx-1. d) Sobrenadante de la muestra después de 336 h de sorción con SWy-2. Los tiempos de retención de 3.5, 4.18 y 7.6 min corresponden a glicolaldehído-DNFH, formaldehído-DNFH y glioxal-diDNFH, respectivamente, como se muestra en la Tabla 11.

4. Arcillas en el sistema salino simulado

La montmorillonita de Ca y Na (STx-1 y SWy-2, respectivamente) se analizaron mediante espectroscopia IR-ATR después de la sorción. El análisis de las regiones $4000-2000\text{ cm}^{-1}$ y $2000-650\text{ cm}^{-1}$ revela bandas vibratorias adicionales que no están presentes originalmente en los patrones de arcilla (Figura 17). La asignación de estas bandas vibratorias coincide con los valores de los carbonos sp^3 . Además, la banda vibracional de Si-OH está notablemente deformada en las muestras de arcilla después de la sorción, lo que sugiere la presencia de enlaces orgánicos C-OH. Estos datos implican que los compuestos orgánicos se sorben en la superficie de la arcilla SWy-2. Por el contrario, en la arcilla STx-1, parece haber una ausencia de sorción de materia orgánica.

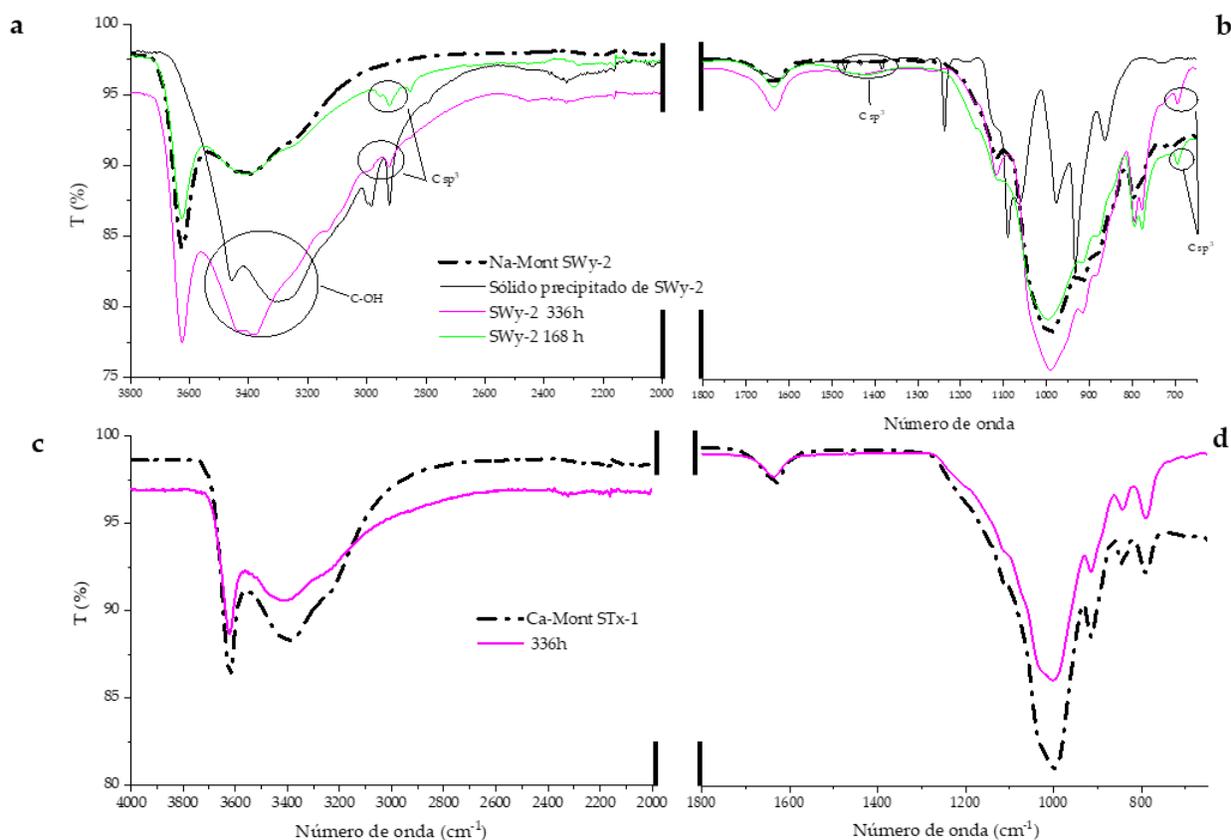


Figura 17. Espectros IR de muestras de arcilla SWy-2 y STx-1 después de la sorción. Los círculos rojos denotan cambios en los espectros IR en comparación con el estándar (línea negra). a) $4000-2000\text{ cm}^{-1}$. b) $2000-650\text{ cm}^{-1}$. c) $4000-2000\text{ cm}^{-1}$ para STx-1. d) $2000-650\text{ cm}^{-1}$ para STx-1.

5. Cuantificación de fosfato remanente en disolución

La cantidad total de fosfato en solución después de la sorción se calculó mediante una valoración ácido-base con NaOH 0.01 mol L^{-1} (Figura 18). El porcentaje total de HPO_4^{2-} en disolución disminuye proporcionalmente al tiempo de sorción, hasta un máximo del 94 % para SWy-2 y del 80 %, para el sistema en presencia de arcilla STx-1. A un pH de 6.0, valor inicial utilizado para la valoración de la muestra, la concentración total de HPO_4^{2-} en el sistema experimental es de 0.040 mol L^{-1} . la concentración final de fosfato en disolución es de 0.037 y 0.032 mol L^{-1} para los sistemas con SWy-2 y STx-1, respectivamente. El valor máximo de remoción de fosfato en disolución se alcanza a las 48 h, y permanece constante hasta el tiempo máximo de sorción (336 h)

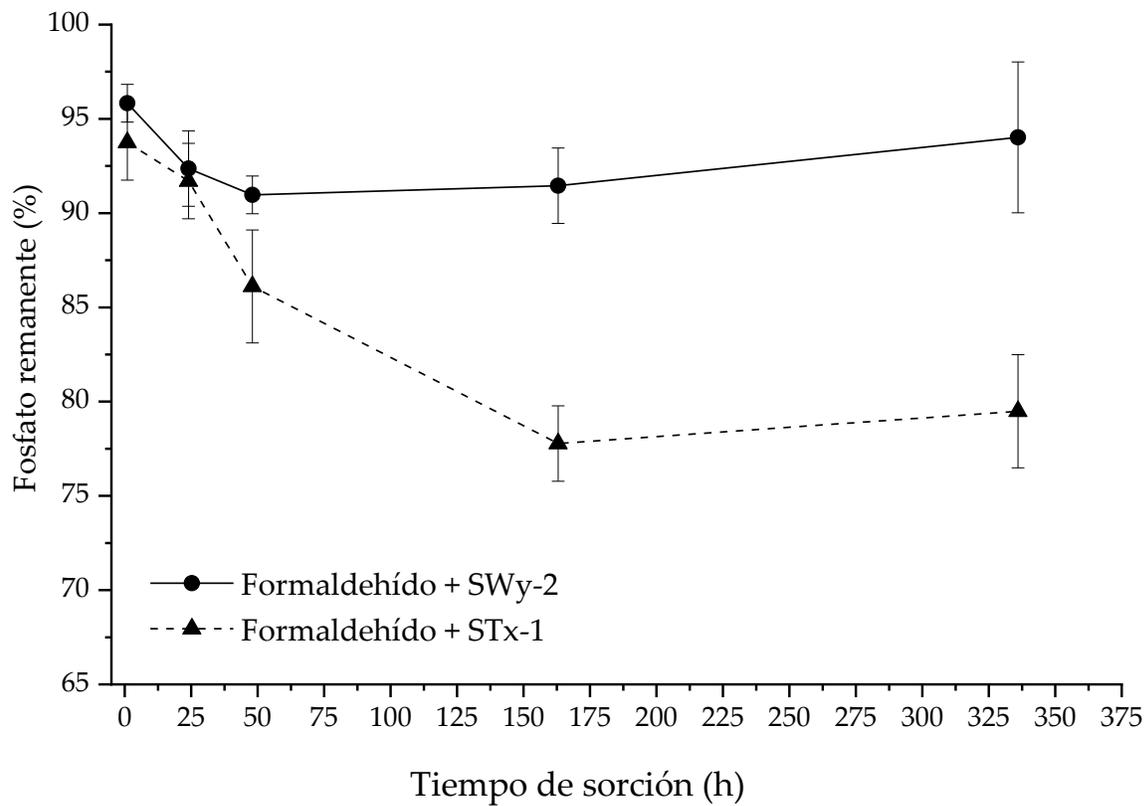


Figura 18: Fosfato remanente en disolución después de la sorción con arcillas SWy-2 y STx-1.

1. Equilibrios químicos del sistema salino

El formaldehído, y la reacción de la formosa, es un sistema químico ampliamente estudiado en química prebiótica [5,25-27]. La mayoría de estos estudios, se centran en el papel que desempeña el formaldehído como monómero principal en la reacción de condensación aldólica que tiene como producto final los carbohidratos. La novedad de este trabajo se basa en la nueva información que estos estudios proporcionan respecto al comportamiento de este aldehído en un sistema acuoso salino, símil de un lago salino Arqueano. Estos ambientes lacustres han sido considerados como escenarios prometedores para la ocurrencia de reacciones prebióticas, ya que pueden concentrar elementos mayoritarios y aniones de relevancia biológica [28]. En concreto, estos lagos han sido propuestos como ambientes ideales en los que el fosfato podría acumularse, vía concentración en el agua por precipitación de su principal secuestrante, Ca^{2+} (y el Mg^{2+} , en menor medida), en forma de carbonatos [12]. La selección del lago Alchichica como análogo de un antiguo lago alcalino sigue estos criterios, ya que este sistema hidrogeoquímico permite la concentración de fosfato, de manera similar al equilibrio químico propuesto en las referencias citadas. La afirmación anterior puede ser probada mediante el estudio del equilibrio químico del sistema experimental propuesto. Bajo condiciones modernas de temperatura y pCO_2 (25 °C y 3.5 atm, respectivamente), el fosfato, como HPO_4^{2-} , puede acumularse hasta un máximo de concentración de 3.56×10^{-2} mol L^{-1} . Sin embargo, esta acumulación depende de dos factores: la ausencia de microorganismos que puedan consumir fosfato como nutrientes [17], y la ausencia de cationes químicos con afinidad por el fosfato. La primera condición se cumple fácilmente en un entorno prebiótico, ya que estos sistemas estarán desprovistos de vida. La segunda condición depende enteramente de la química del sistema, ya que la presencia de Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y F^- , podría alterar los equilibrios de precipitación, ya que son especies iónicas que precipitan junto con el fosfato [37,73]. El SI de todas las especies minerales posibles puede arrojar luz sobre si, a las concentraciones actuales de Mg^{2+} y SO_4^{2-} , los minerales de fosfato pueden precipitar. Como se muestra en la Tabla 4, el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ con un valor de SI de 0, está en equilibrio con el sistema (cerca de la saturación).

Modificando la temperatura y la concentración de CO_2 de las aguas salinas simuladas a valores propuestos para el Arqueano temprano [22], las concentraciones de fosfato y Mg^{2+} cambian en el sistema (Tabla 5). La concentración de fosfato disuelto aumenta, mientras que el ion magnesio disminuye. Esto se debe al aumento de la saturación de carbonato disuelto en el sistema, consecuencia del aumento de $p\text{CO}_2$ del CO_2 atmosférico. El análisis del SI de este sistema revela que se encuentra en equilibrio con Magnesita (MgCO_3). La presencia de una atmósfera rica en CO_2 podría haber aumentado las tasas de meteorización química de los silicatos, lo que a su vez aumenta la cantidad de magnesio en solución. Aunque la magnesita es la forma termodinámicamente más estable de carbonato de magnesio, su precipitación se ve obstaculizada a bajas temperaturas ambientales [31]. En cuanto a los carbonatos de calcio, su solubilidad se reduce cuando el pH del sistema >10 . Sin embargo, la alta concentración de CO_2 atmosférico aumenta rápidamente la tasa de precipitación de carbonatos de calcio, aumentando la saturación de calcita en el sistema [32]. La casi saturación de magnesita en el sistema es consecuencia de la ausencia de Ca^{2+} disuelto, el cual se encuentra secuestrado por carbonatos de calcio.

Respecto al fosfato disuelto, la alta afinidad del magnesio con el carbonato [74,75] favorece la precipitación de carbonatos de magnesio sobre fosfatos de magnesio (Tabla 7), consecuencia de la alta concentración de CO_3^{2-} disuelto. La concentración de carbonato es la principal restricción con respecto a la concentración de fosfato. A pesar de que la meteorización (y la movilidad) del magnesio aumenta, el fosfato se acumula debido a la precipitación de carbonatos de magnesio, que se ve favorecida termodinámicamente, consecuencia del aumento de los valores de $p\text{CO}_2$. En el sistema salino bajo condiciones actuales, a pesar de que el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ está cerca del equilibrio con el sistema, un aumento en el carbonato disuelto puede conducir a una mayor concentración de fosfato en el sistema. Este fenómeno ya ocurre en el lago Alchichica, ya que el agua está saturada de calcita, dolomita y magnesita, debido a la presencia de altos valores de $p\text{CO}_2$. El fosfato está subsaturado en el medio debido al consumo de microorganismos locales [17]. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, en un ambiente arcaico temprano, desprovisto de vida, las especies inorgánicas secuestran fosfato.

2. Formaldehído en un sistema alcalino salino.

2.1 Análisis espectroscópico (IR, Raman) de las muestras experimentales.

En las condiciones experimentales, el formaldehído en disolución es lábil y se descompone fácilmente cuando se expone a las arcillas SWy-2 y STx-1 en suspensión con el agua salina (Figura 8). La velocidad de descomposición es independiente del tipo de arcilla presente. Estudios previos describen el papel que juegan las superficies minerales en las reacciones de condensación aldólica de aldehídos, por medio de la unión de superficies minerales a los grupos OH de dioles, enoles y enolatos de aldehídos en solución, bajo pH ácido y alcalino [13,14,59,76]. Un análisis exhaustivo de los espectros IR de las arcillas SWy-2 y STx-1 antes y después de la sorción proporciona información sobre las especies químicas unidas a la superficie. Antes de la sorción (Figura 5, 6), ambas arcillas presentan bandas asociadas a grupos Si-O y OH superficial (693, 797, 1633 y 3700-3400 cm^{-1}). En la arcilla SWy-2 se detectó la banda de vibración Fe^{3+} (885 cm^{-1}). Para STx-1 se detectaron bandas de vibración de Al-OH (913 cm^{-1}) y Mg-OH (843 cm^{-1}). El análisis de la composición química de ambas arcillas [77] muestra que la principal diferencia entre SWy-2 y STx-1 es el contenido de Fe. SWy-2 tiene un contenido máximo de hierro del 4.37% (como Fe_2O_3); por el contrario, el Fe_2O_3 total para STx-1 asciende a un máximo del 1.20%. El contenido de hierro en SWy-2 es lo suficientemente alto como para que la banda de vibración IR eclipse las bandas de Al-OH y Mg-OH. Después de la sorción, aparecen nuevas bandas IR en las muestras SWy-2. En concreto, aparecen dos bandas de absorción en la región 2800-3000 cm^{-1} y una banda adicional a aprox. 700 cm^{-1} a las 168 y 336 h de sorción con formaldehído (Figura 17). Estas bandas de vibración están asociadas a los carbonos sp^3 , lo que sugiere que los productos de descomposición del formaldehído se unen a la superficie de la arcilla. Sin embargo, los mecanismos de formación de enlace siguen siendo desconocidos. Un mecanismo de sorción propuesto sería la unión del enediolato del aldehído recién formado, como el glicolaldehído (Figura 16), con cationes Fe^{3+} [6], que se sabe que están en mayor concentración en la arcilla SWy-2 en comparación con STx-1.

En cuanto a los productos de descomposición de formaldehído, un análisis exhaustivo de los espectros IR y Raman del sólido orgánico precipitado después de la evaporación del agua de los sobrenadantes experimentales proporciona información útil sobre su naturaleza química (Figura 9, Figura 10). Ambos espectros IR muestran la presencia de

grupos funcionales C-OH, CH₃ y CH₂. El espectro del sólido precipitado derivado de la sorción con STx-1 muestra una diferencia crítica en comparación con los espectros de sólidos precipitados SWy-2. Esta es la presencia de la banda de vibración asociada con el estiramiento C-O, comúnmente asociada con los grupos éter. Por el contrario, el espectro de los sólidos precipitados SWy-2 muestra las bandas asociadas con el enlace C-OH de los alcoholes secundarios. Esto indica que ambos tipos de sólidos precipitados están compuestos principalmente por una mezcla de moléculas con grupos funcionales R-OH y C-O-C. Por lo tanto, para indagar correctamente la estructura del compuesto, se utilizó espectroscopía Raman y análisis ESI.

Los espectros Raman proporcionan información adicional sobre los grupos funcionales de sólidos precipitados. Estos espectros, comparados con el de paraformaldehído estándar (Figura 11, 12), muestran diferencias notables, específicamente, la aparición de bandas vibracionales asociadas con los modos vibracionales de los enlaces C-C-O, C-O C, C=O, C-C-C y C-H. Mediante el análisis de los espectros Raman de la D-glucosa, podemos asociar las bandas vibracionales detectadas a las de isómeros de glucosa (α o β -glucosa) [78]. De notable importancia son las vibraciones entre 910 y 848 cm⁻¹, ya que estas regiones a menudo muestran una separación completa entre las bandas de isómeros de glucosa. La mayoría de las bandas asociadas a los modos vibracionales de los grupos funcionales de glucosa están presentes en los sólidos precipitados SWy-2 y STx-1 (Figura 20). En la región de 1600-1200 cm⁻¹, el enlace CH₂, δ (O-C-H), δ (C-C-H) y ν (C-O) comparten perfiles de espectros y valores de número de onda similares al estándar de glucosa y a los valores publicados en la literatura. Las bandas a 848 y 916 cm⁻¹ se asocian comúnmente a vibraciones ν (C-C) y δ (C1-H1) en α -D-glucosa. En el caso de la β -glucosa, estas bandas se desplazan a 868 y 916 cm⁻¹ [36]. En ambos precipitados, la banda de 848 cm⁻¹ se desplaza a 865 cm⁻¹. Este valor está asociado con la vibración ν (C-C) de la β -D-glucosa. Sin embargo, es notable la ausencia de banda de vibración asociada a la vibración ν (C-H), a 894 cm⁻¹. Esto sugiere que los sólidos precipitados no son ni α ni β -D-glucosa, sino una mezcla compleja de compuestos similares a azúcares, polialcoholes y éteres cíclicos y lineales, con estructuras químicas similares a las de la glucosa. En la región de 800-150 cm⁻¹, la ausencia de la vibración endocíclica δ (C-C-O) a 450 cm⁻¹ demuestra la afirmación anterior, lo que implica la presencia de pentosas lineales y hexosas en la muestra. A 450 cm⁻¹, la ausencia de la vibración endocíclica δ (C-C-O) (Figura 17c) y la baja intensidad de las bandas de vibración en la región de 1200-1000 cm⁻¹, donde están presentes las señales

del modo de flexión angular $\delta(\text{C-O-C})$, demuestra la ausencia de compuestos cíclicos similares a azúcares.

2.2 Análisis de bandas vibracionales (IR, Raman) asociadas al grupo C-O-P

Después de la sorción, aparece una nueva banda aproximadamente a 975 cm^{-1} (Figura 21). Esta banda no está presente en el espectro Raman del formaldehído antes de la sorción, pero está presente en el espectro de α -D-glucosa 1-fosfato. Por lo tanto, se puede asignar a la vibración de estiramiento C-O-P antisimétrica de compuestos orgánicos fosforilados [68,69]. El análisis del espectro IR de las muestras proporciona información adicional sobre la naturaleza del grupo fosfato presente en las muestras experimentales. Como se mencionó anteriormente, la región IR entre 1300 y 800 cm^{-1} es donde aparecen los picos diagnóstico de fosfato [24]. La figura 22 muestra los espectros IR de α -D-glucosa 1-fosfato (a), una mezcla sólida homogeneizada de glucosa y fosfato de sodio dibásico heptahidratado (b), fosfato de sodio dibásico heptahidratado puro (c), sólido orgánico precipitado de SWy-2 (d) y sólido orgánico precipitado de STx-1 (e). El espectro de fosfato de sodio dibásico heptahidratado (Figura 22c) muestra las bandas IR del fosfato monoprotonado (HPO_4^{2-}) a 1050 y 869 cm^{-1} , que también se pueden encontrar en los precipitados orgánicos SWy-2 y STx-1 (Figura 22d, e). Estas bandas, que se desplazan a valores mayores (1088 cm^{-1}) e inferiores (845 cm^{-1}), respectivamente, son bandas de vibración presentes en el espectro de α -D-glucosa 1-fosfato (Figura 22a). Adicionalmente, la banda de 930 cm^{-1} , asociada a un modo de vibración adicional de fosfato. La ausencia de la señal de 930 cm^{-1} en el espectro de fosfato de sodio dibásico heptahidratado sugiere que se trata de una vibración exclusiva del fosfato unido a los orgánicos. Estas señales también se detectan en los precipitados orgánicos SWy-2 y STx-1. Esto indica que los sólidos orgánicos precipitados probablemente podrían contener compuestos fosfatados, junto con una cantidad importante de fosfato de sodio dibásico sin reaccionar. Se desconoce la estructura exacta de estos compuestos, pero podemos suponer, basándonos en el análisis Raman, que están compuestos por una mezcla de compuestos similares a azúcares lineales y cíclicos. Si efectivamente se forman compuestos que contienen fósforo, podemos suponer que la disminución de la concentración de fosfato disuelto (Figura 18) se debe a reacciones de fosforilación, en cuyo caso, la concentración máxima en solución sería de 3×10^{-3} y $8 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, para las arcillas SWy-2 y STx-1, respectivamente. También debemos asumir que no todo el fosfato disponible reacciona con los compuestos

orgánicos disponibles, ya que puede ser absorbido por las arcillas. Sin embargo, el análisis espectroscópico no muestra la presencia de grupos fosfato unidos a la superficie.

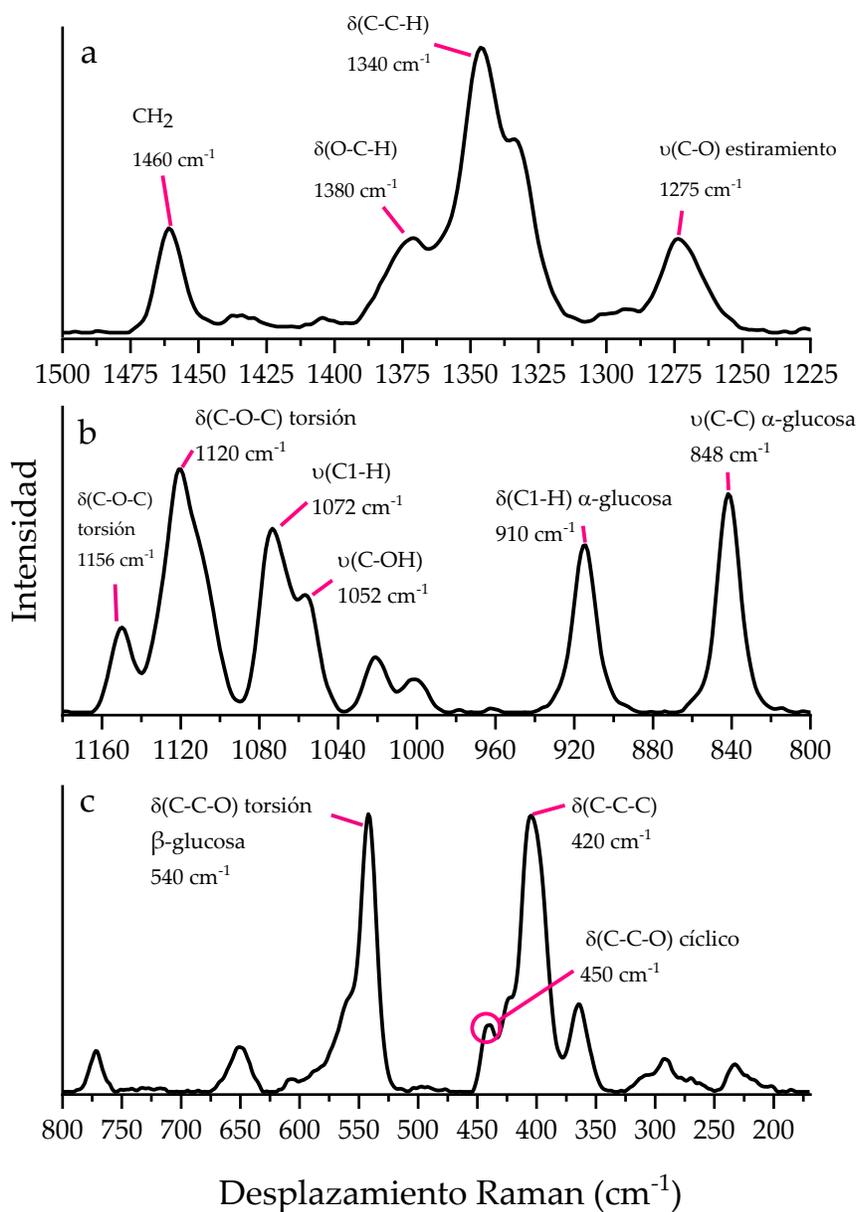


Figura 19. Espectro Raman de los estándares de glucosa. a) 1500-1225 cm^{-1} b) 1200-800 cm^{-1} c) Región 800-150 cm^{-1}

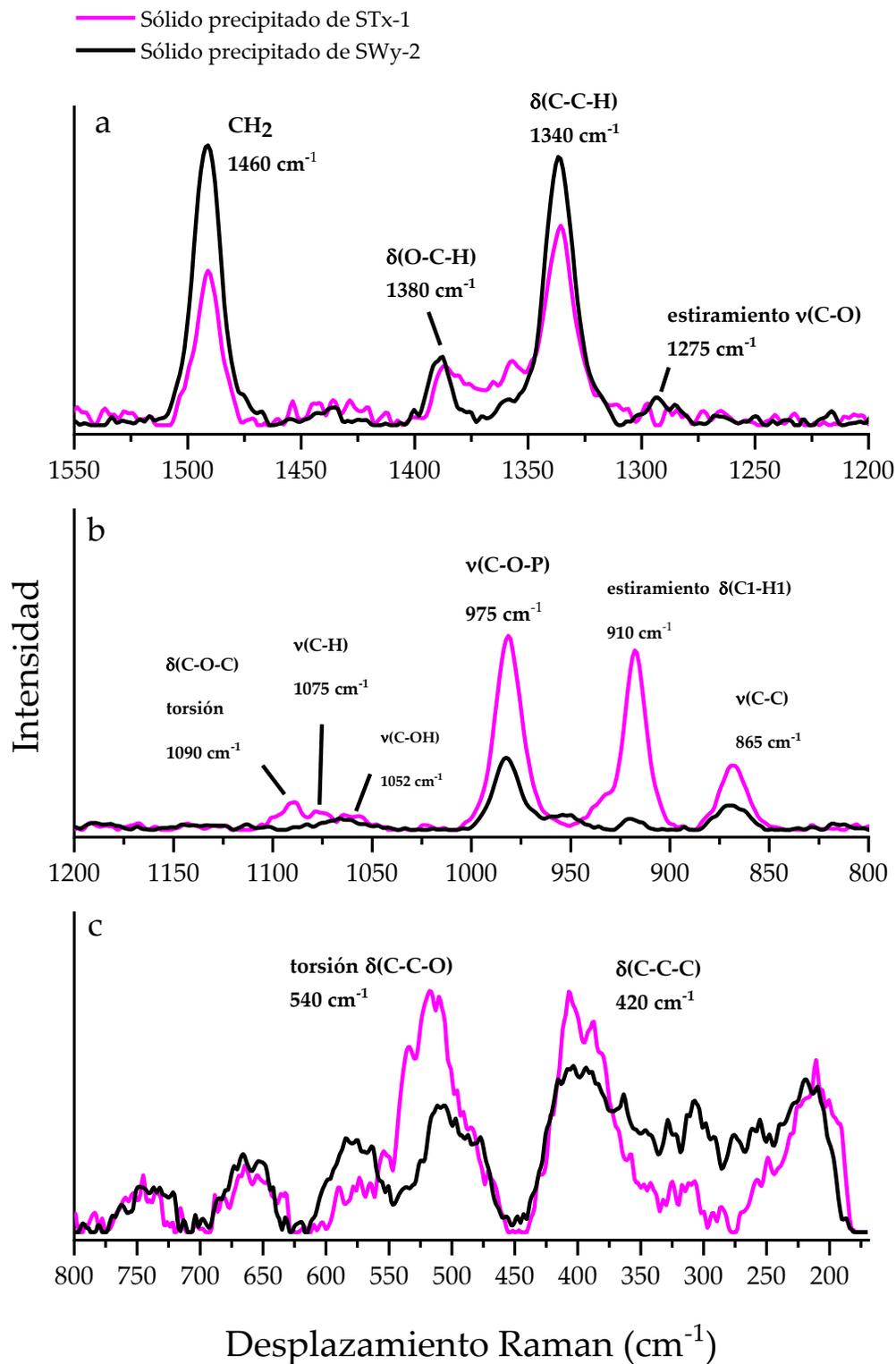


Figura 20. Espectro Raman de sólidos precipitados después de la sorción con arcillas SWy-2 y STx-1. a) 1600-1200 cm⁻¹ b) 1200-800 cm⁻¹ c) 800-150 cm⁻¹.

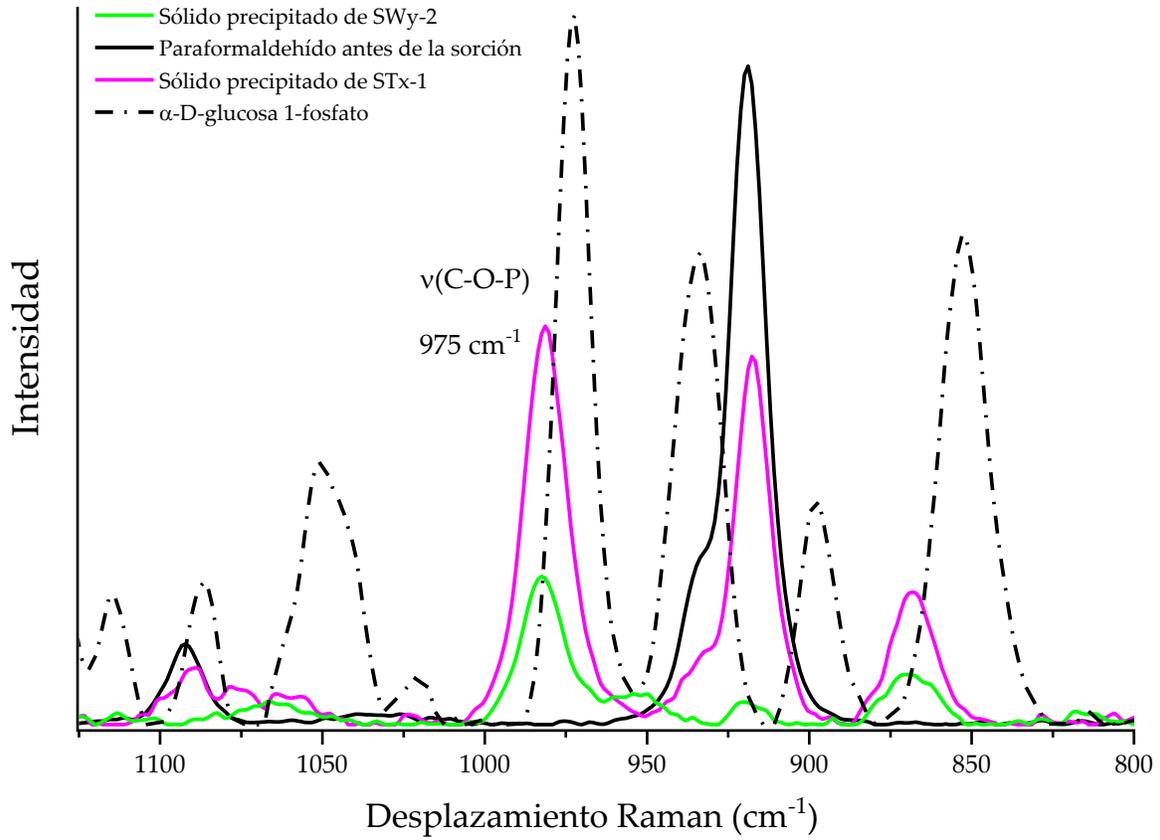


Figura 21- Comparación entre espectros Raman en los 1125 a 800 cm⁻¹, donde aparece la banda vibracional característica de $\nu(\text{C-O-P})$.

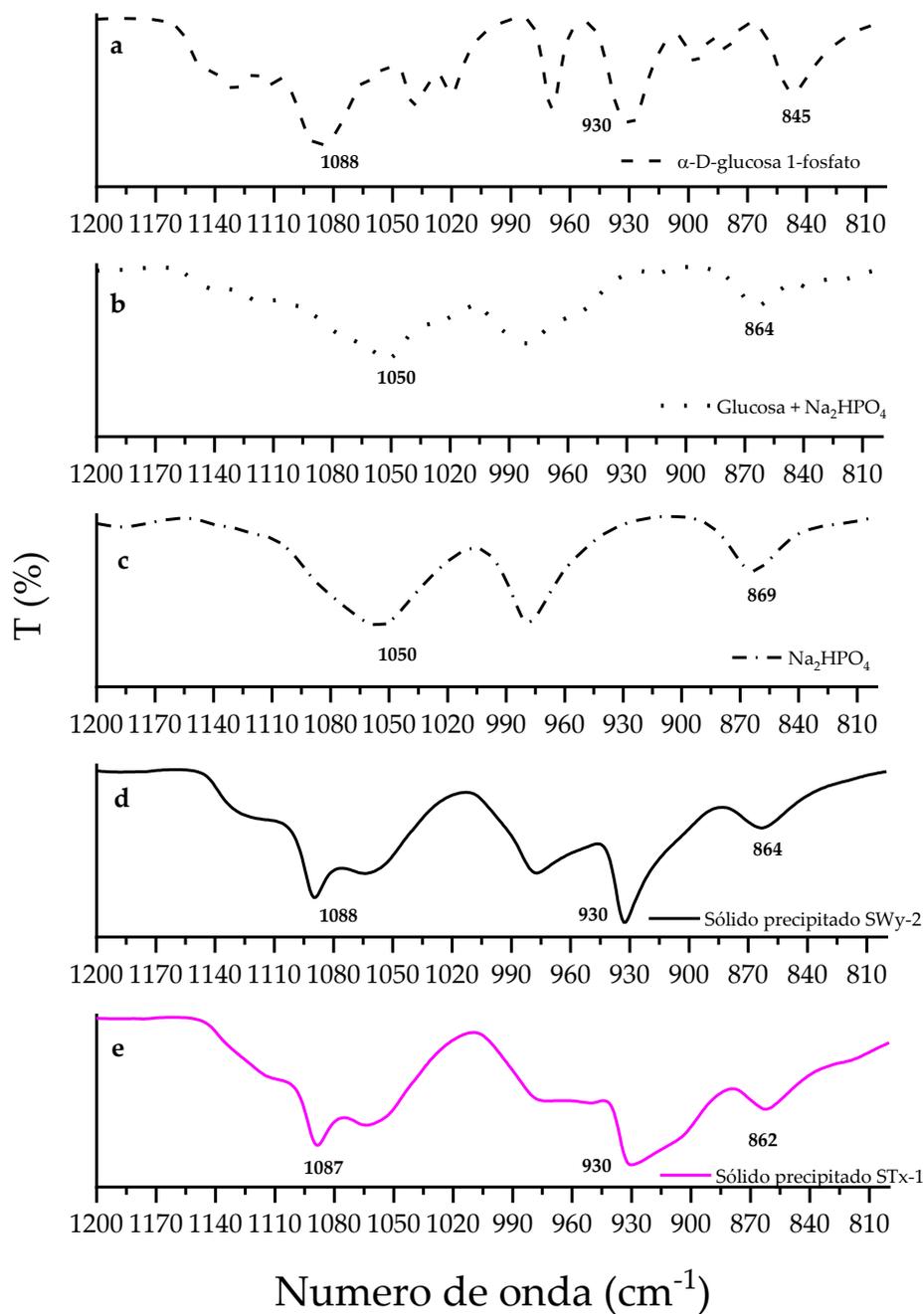


Figure 22. Espectros IR ($1200\text{-}750\text{ cm}^{-1}$) de la sorción de sólidos orgánicos precipitados. a) Espectros IR de α -D-glucosa 1-fosfato. b) Espectros IR de la mezcla sólida homogeneizada de glucosa estándar y fosfato disódico heptahidratado c) Espectros IR de fosfato disódico heptahidratado d) Espectros IR de sólidos orgánicos precipitados después de la sorción con SWy-2. e) Espectros IR de sólidos orgánicos precipitados después de la sorción con STx-1.

2.3. Análisis por cromatografía y ^{31}P RMN de las muestras experimentales.

Como análisis complementario, identificamos posibles compuestos fosfatados en nuestras muestras experimentales mediante HPLC-RI y ^{31}P RMN. La Figura 23 muestra el cromatograma de los sobrenadantes de las muestras experimentales después de 336 horas de sorción con arcilla SWY-2 (c) y arcilla STx-1 (d). Se identificaron dos compuestos diferentes, con un tiempo de retención (t.r.) de 8.5 y 10.1 min. El t.r. del primer compuesto coincide con el de α -D-glucosa 1-fosfato, un estándar fosfatado (Figura 23a). Por ello, este compuesto podría ser una molécula fosfatada con características químicas muy parecidas a las del estándar. No podemos asegurar que el compuesto detectado sea α -D-glucosa 1-fosfato debido a la ligera diferencia en los tiempos de retención y a la falta de técnicas analíticas adicionales que den una idea de la estructura química completa de la molécula detectada. Además de la detección de un compuesto fosforilado, se confirmó la presencia de HPO_4^{2-} remanente (Figura 23b), previamente detectado por espectroscopia IR. Si analizamos una mezcla 1:1 (co-inyección) del patrón fosforilado y las muestras experimentales (Figura 23e, f), la intensidad del compuesto de t.r. de 8.5 min aumenta, y la forma del pico y el t.r. permanecen constantes, tanto para las muestras SWy-2 como para las STx-1. La resonancia magnética nuclear ^{31}P (^{31}P RMN) de los sólidos orgánicos precipitados (Figura 24) confirma la presencia de un compuesto fosforilado en cada muestra analizada por esta técnica. Los desplazamientos químicos a 2.5 (Figura 24a) y 2.2 (Figura 24b) ppm sugieren que el compuesto fosforilado detectado podría ser un éster de fosfato [79–82].

Para determinar correctamente el peso molecular y la fórmula química probable de los productos de descomposición, se utilizó HPLC acoplado a un detector de ionización por electrospray, analizando los sobrenadantes de las muestras SWy-2 (Figura 14) y STX-1 (Figura 15). Ambos cromatogramas muestran la separación de dos compuestos diferentes, detectados a los 9.21 y 16.35 min. El espectro de masas de iones producto de $[\text{M}-\text{H}]^-$, derivado del formaldehído, para cada pico cromatográfico, muestra un espectro iónico bastante complejo. El análisis de compuestos similares a azúcares en modos de ionización de iones negativos genera una gran cantidad de productos de fragmentación [39]. Adicionalmente, cuando se analizan sin derivatización, los monosacáridos y oligosacáridos tienden a fragmentarse [40]. Los espectros IR y Raman muestran que los principales grupos funcionales de los productos de descomposición son C-O-C, C-OH,

C-C, C=O y C=C. Por lo tanto, podemos inferir que el espectro de masas de iones producto está compuesto principalmente por poliéteres y polialcoholes con polaridades similares, que no se separan fácilmente utilizando columnas de HPLC de NH_2 , y productos de fragmentación de isómeros de azúcares, que podrían ser compuestos lineales o cíclicos.

Las Tablas 12 y 13 muestran los iones $[\text{M}-\text{H}]$ más abundantes detectados a los 9.2 y 16.3 min para las muestras SWy-2 y STx-1, respectivamente, junto con su fórmula química propuesta. Estas no son definitivas, ya que la naturaleza compleja de las muestras, y la presencia de múltiples isómeros, hace que más de una fórmula química explique el m/z de los iones observados. Cuando se analizan por ionización por electrospray en modo negativo, los azúcares (monosacáridos y polisacáridos) se fragmentan por medio de la pérdida de H_2O (m/z 18) y CH_2O (m/z 30) [39-41]. Por lo tanto, podemos suponer patrones de fragmentación y comportamiento químico similares para isómeros de azúcares. Los iones con m/z 371 y 185, detectados en ambas muestras a 16.3 min, pueden ser producto de la pérdida de H_2O y CH_2O de $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$, mientras que el ion con m/z 371 se forma a partir de una pérdida de H_2O , y el ion con m/z 185 es producto de dos pérdidas de CH_2O y H_2O . El ion con m/z 233, podría producirse a partir de una doble pérdida de H_2O de $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_9$. Estos iones son eluidos a un alto tiempo de retención, hecho que sugiere que son producto de compuestos cíclicos y lineales de alto peso molecular, ya que se sabe que los monosacáridos son eluidos rápidamente en columnas de NH_2 unidas a sílice [86]. En cuanto a los iones de $m/z < 340$, estos podrían ser productos de múltiples polialcoholes y poliéteres (compuestos con grupos funcionales C=O y C-OH). Se espera que estos compuestos eluyan primero, ya que no están fuertemente retenidos en las columnas de NH_2 ; por lo tanto, son más abundantes en tiempos de retención más bajos.

Tabla 12: relación m/z de los iones más abundantes para las muestras absorbidas en arcilla SWy-2

r.t. 9.2 min			r.t. 16.35 min		
m/z ([M-H] ⁻)	Masa molecular (g mol ⁻¹)	Formula química	m/z ([M-H] ⁻)	Masa molecular (g mol ⁻¹)	Formula química
255	256	C ₉ H ₂₀ O ₈	75	76	C ₃ H ₈ O ₂
265	266	C ₁₂ H ₂₆ O ₆	193	94	C ₇ H ₁₄ O ₆
325	326	C ₁₄ H ₃₀ O ₈	371	372	C ₁₃ H ₂₄ O ₁₂
339	340	C ₁₅ H ₃₂ O ₈			

Tabla 13: relación m/z de los iones más abundantes para las muestras absorbidas en arcilla STx-1.

r.t. 9.2 min			r.t. 16.04 min		
m/z ([M-H] ⁻)	Masa molecular (g mol ⁻¹)	Formula química	m/z ([M-H] ⁻)	Masa molecular (g mol ⁻¹)	Formula química
255	256	C ₉ H ₂₀ O ₈	75	76	C ₃ H ₈ O ₂
325	326	C ₁₄ H ₃₀ O ₈	175	176	C ₇ H ₁₂ O ₅
			233	234	C ₉ H ₁₄ O ₇
			371	372	C ₁₃ H ₂₄ O ₁₂

El análisis HPLC-UV muestra la presencia de aldehídos en disolución después de la sorción con SWy-2 y STX-1. Los aldehídos detectados son glicolaldehído ($C_2H_4O_2$) y glioxal ($C_2H_2O_2$). Ambas moléculas están presentes en concentraciones relativamente bajas (en comparación con el formaldehído) en el tiempo mínimo de sorción (60 min). Se observa un fuerte aumento en su concentración después de 336 horas. La detección de ambos aldehídos sugiere que el principal mecanismo de formación de compuestos similares a azúcares y con grupos funcionales C=O y C-OH son las reacciones de condensación aldólica catalizadas por bases, por medio de la polimerización de formaldehído. El glicolaldehído ha sido caracterizado como un intermediario importante en este tipo de reacciones [43], por lo tanto, su detección en las muestras experimentales apoya la condensación aldólica como el principal mecanismo para la formación de las moléculas antes mencionadas. El glicolaldehído (y otros intermedios aldehídos) se producen inicialmente por polimerización de formaldehído (Fig. 13a, b) y se consumen hasta que casi todo el formaldehído inicial se transforma en compuestos similares a azúcares (Fig. 13c, d). Aunque se utiliza como intermediario, el glicolaldehído permanece en solución debido a su estabilidad, ya que el glioxal, su forma resonante, confiere una reactividad reducida a la adición de enol. Los mecanismos detallados de la reacción de condensación aldólica se pueden encontrar en múltiples estudios [13–15,70]. En cuanto a nuestro sistema, el Esquema 1 muestra un mecanismo de reacción teórico en el que podrían formarse compuestos similares a azúcares en las condiciones experimentales. El formaldehído probablemente se condensa en glicolaldehído, seguido de condensación en gliceraldehído. Después de ese paso, el equilibrio ceto-enol favorece la condensación retroaldólica. Se puede suponer que los compuestos similares a azúcares podrían seguir una ruta de formación similar. Además, el pH básico podría catalizar la condensación de formaldehído diol ($CH_2(OH)_2$), y los demás productos de condensación [87], como se muestra en el Esquema 2.

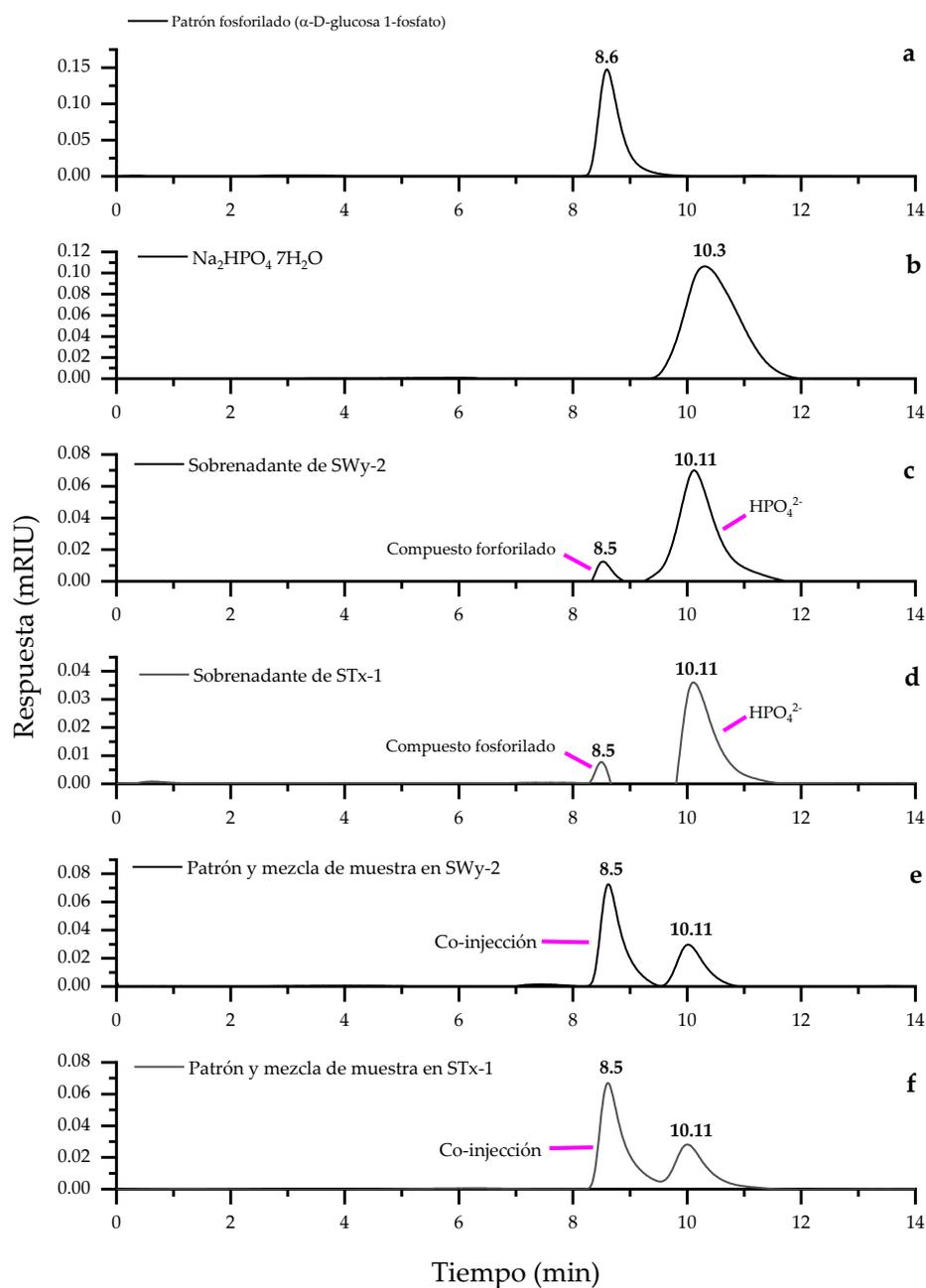


Figure 23. Cromatograma HPLC de compuestos fosforilados. a) α -D-glucosa 1-fosfato. b) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. c) Sobrenadante de las muestras después de la sorción con SWy-2. d) Sobrenadante de las muestras después de la sorción con STx-1. e) Coinyección de patrón fosforilado (α -D-glucosa 1-fosfato) con sobrenadante de las muestras después de la sorción con SWy-2. f) Coinyección de patrón fosforilado (α -D-glucosa 1-fosfato) con sobrenadante de muestras después de la sorción con STx-1.

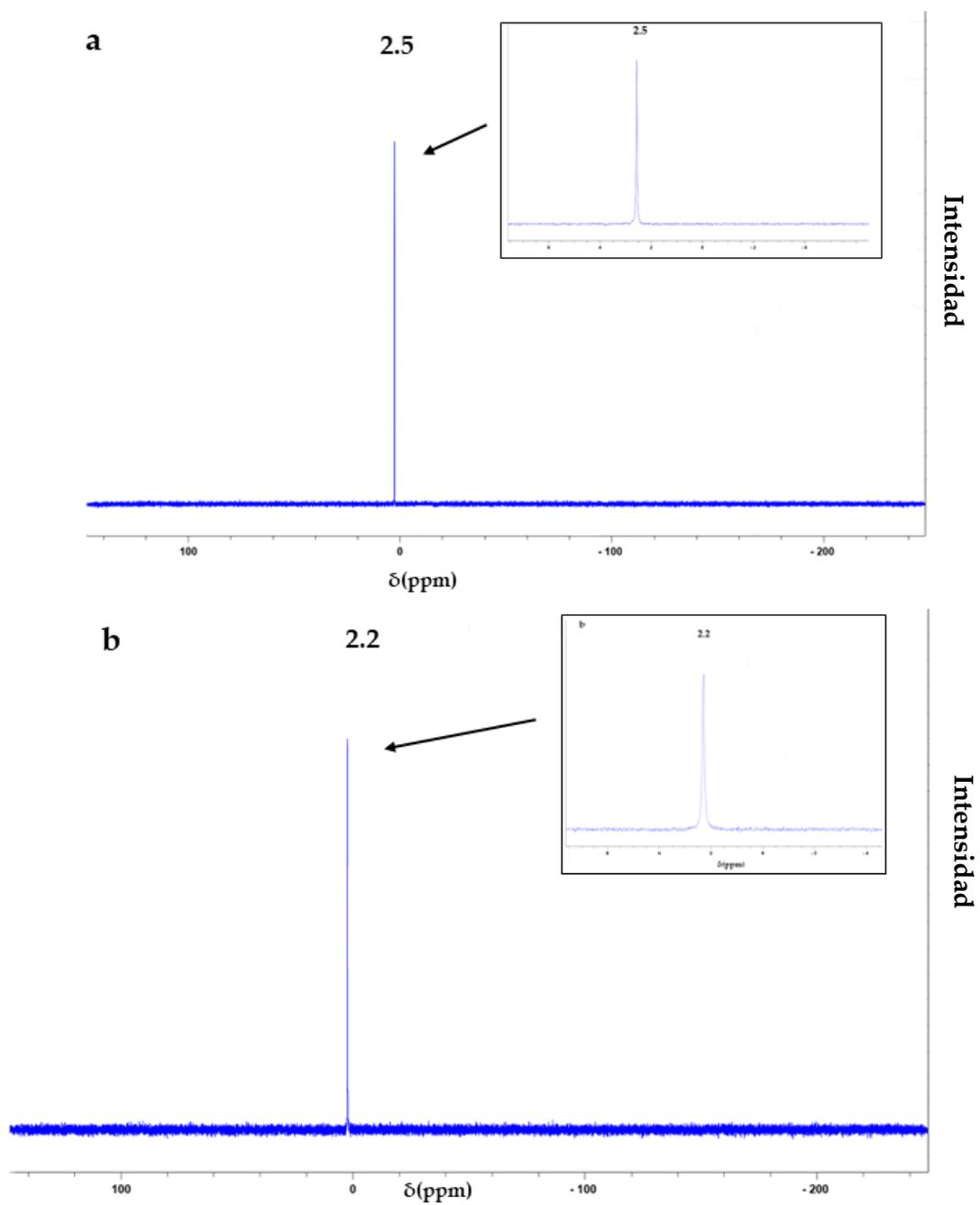


Figura 24. Espectros de RMN ^{31}P de sólidos orgánicos precipitados después de la sorción con a) arcilla SWy-2 y b) arcilla STx-1. Se detectó un solo pico de fosfato a 2.5 y 2.2 ppm, lo que se asocia con la presencia de un solo éster de fosfato en los sólidos orgánicos precipitados.

3. Implicaciones en química prebiótica.

Al analizar los productos de descomposición del formaldehído a pH 9.13, temperatura de 298 K, y en disolución con aguas ricas en Na^+ , Cl^- , HPO_4^{2-} sin O_2 disuelto, encontramos que las principales especies químicas formadas son compuestos que contienen con grupos funcionales $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{OH}$ y moléculas similares a azúcares. La tasa de formación es lenta. Inicialmente, a los 60 minutos de sorción, el formaldehído remanente en la solución es de aproximadamente el 50%. Después de eso, la descomposición se ralentiza, hasta un máximo del 90 % a las 336 horas. No hay diferencias perceptibles entre los productos de reacción formados en presencia de arcilla SWy-2 y STx-1.

En nuestro sistema simulado, el tipo de arcilla no influye en la formación de los productos de descomposición. Sin embargo, sí influye en la velocidad de formación. La Figura 25 muestra la detección de compuestos similares a azúcares mediante HPLC-ELSD en las muestras experimentales. Cuando se deja reaccionar una solución de formaldehído y agua salina sin la presencia de arcillas, no se detectan especies químicas (Figura 25a). Si el formaldehído, disuelto en agua de grado MiliQ, se coloca en suspensión con las arcillas SWy-2 y STx-1, se detecta la formación de compuestos similares a azúcares (Figura 25b, c). Cuando se agrega arcilla al sistema, se forman especies químicas adicionales similares a azúcares y con grupos funcionales $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{OH}$ (Figura 21d, e). Estos datos sugieren que las arcillas y los iones disueltos en solución actúan como catalizadores para las reacciones de condensación aldólica. A pH básico, tanto el ion hidróxido como el grupo mineral hidroxilo ($\text{R}-\text{OH}$) pueden actuar como catalizadores del formaldehído, mediante la desprotonación del α -carbono y favoreciendo la condensación de las unidades de formaldehído. Los cationes divalentes también pueden actuar como catalizadores [34]. Por lo tanto, una combinación de la presencia de cationes divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) y los grupos hidroxilo de la superficie de las arcillas podría haber ayudado a catalizar las reacciones de condensación aldólica. La aparente sorción (y falta de) de compuestos orgánicos en las arcillas SWy-2 y STx-1 sugiere que, cuando el formaldehído se une a la arcilla SWy-2, los grupos hidroxilo catalizan la condensación. En cuanto al STx-1, ligeramente más rico en cationes divalentes, podría producirse condensación en el medio acuoso. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, aunque podrían estar ocurriendo reacciones de condensación aldólica, no se detecta la formación de azúcares

biológicamente relevantes, como la ribosa o la pentosa. Ninguna de la relación m/z de los iones en los espectros ESI-MS puede asociarse a la relación m/z de los compuestos antes mencionados. (m/z 179, m/z 149). Esto se debe a que se sabe que la formación de ribosa y glucosa por reacciones de condensación aldólica utiliza concentraciones extremadamente altas de formaldehído inicial y calor. Sin la presencia de fases minerales específicas, como el borato y el molibdato, que detienen la degradación retroaldólica de los azúcares formados [5], estas importantes biomoléculas no se acumulan en los sistemas experimentales. En consecuencia, en un antiguo lago salino simulado en laboratorio, con arcillas como única fase mineral presente, la formación y acumulación de ribosa y pentosa parece poco probable.

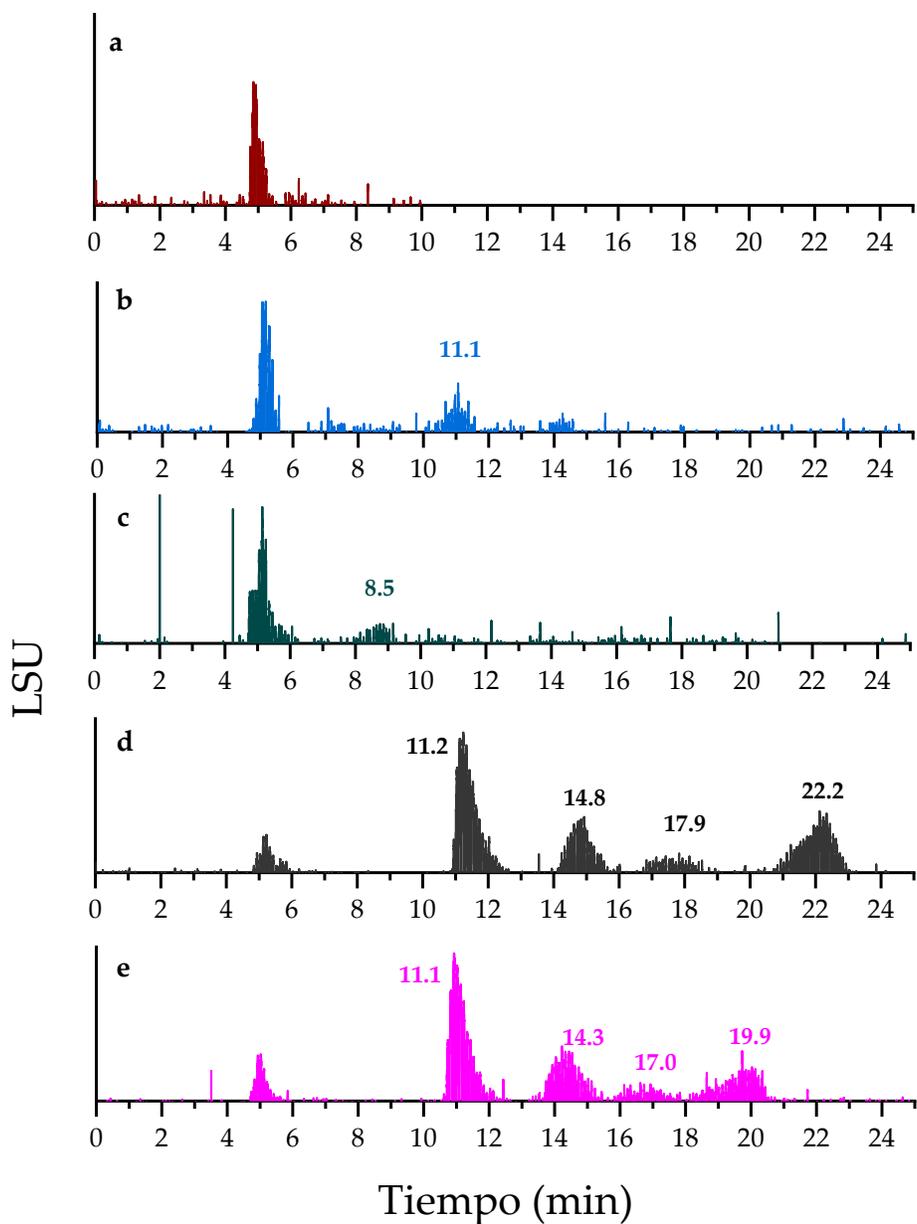


Figura 25. Cromatograma por HPLC de sobrenadantes de muestra analizados después de la sorción con arcillas SWy-2 y STx-1. a) Formaldehído en agua salina después de 336 horas. b) Formaldehído en agua MiliQ después de la sorción con SWy-2. c) Formaldehído en agua MiliQ después de la sorción con STx-1. d) Formaldehído en agua salina después de la sorción con SWy-2. e) Formaldehído en agua salina después de la sorción con STx-1. Los tiempos de retención que coinciden con los de los estándares de carbohidratos se muestran en la Tabla 10. El compuesto con tiempo de retención de 5 min es una impureza presente en el agua de grado MiliQ.

Con respecto al fosfato, los cálculos teóricos muestran que HPO_4^{2-} está disponible libremente para reaccionar en el sistema. Cuando los valores de pCO_2 aumentan a niveles similares a los de la Tierra primitiva, el ion fosfato podría acumularse en antiguos lagos salinos con características fisicoquímicas similares a las de nuestro sistema simulado. El análisis espectroscópico y cromatográfico de las muestras sugiere que podrían formarse compuestos orgánicos fosforilados en el sistema experimental. Sin embargo, el mecanismo de su formación sigue siendo difícil de alcanzar. Estudios previos [10,30,88] sugieren que, en sistemas donde la actividad del agua (a_w) es <1 , puede haber un impulso para la fosforilación de compuestos orgánicos. La a_w disminuye cuando aumentan las concentraciones de solutos [89]. Cuando hay una mezcla de sales, la disminución de a_w en el sistema es igual a la contribución de la disminución causada por la molalidad de cada soluto presente en el sistema [48]. En el sistema experimental, múltiples solutos (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} y CH_2O) se encuentran en disolución, donde los más concentrados son Na^+ a 0.12 mol Kg^{-1} y CH_2O a 1.5 mol Kg^{-1} (concentración inicial) [91] informan que, a concentraciones de Na^+ $0,1 \text{ mol Kg}^{-1}$ y un soluto orgánico a 1.5 mol Kg^{-1} , a_w se reduce a 0.997 y 0.975 , respectivamente. Por lo tanto, en nuestro sistema, podemos esperar un valor de a_w de <0.975 , que podría ser el principal factor responsable de la fosforilación en las aguas del Arcaico temprano simuladas. Un método alternativo de fosforilación podría ser la evaporación del agua. Al eliminar el agua, el equilibrio de las reacciones de fosforilación se desplaza a los productos, favoreciendo la fosforilación del compuesto orgánico. Un mecanismo similar podría ocurrir en lagos salinos consecuencia de su régimen hídrico dependiente de los ciclos de evaporación y precipitación [29]. Si las reacciones de fosforilación realmente están ocurriendo en nuestro sistema, esto sugeriría que los antiguos lagos salinos no solo podrían ser entornos en los que el fosfato podría haberse acumulado, sino también sistemas en los que la alta concentración de soluto podría impulsar el secuestro de fosfato disponible por compuestos orgánicos, si es que hubiera alguno disponible.

Capítulo VI

Conclusión

La condensación de formaldehído en condiciones alcalinas se considera un sistema "desordenado", ya que forma una amplia variedad de compuestos similares a azúcares, así como isómeros de carbohidratos. También se ve afectada por un gran número de factores, como la temperatura, la presencia de fases minerales, la concentración y el pH [6] . Nuestro trabajo muestra que, cuando se expone a un sistema que se asemeja las condiciones fisicoquímicas que se pueden encontrar en un entorno natural (lago salino, alcalino), ocurren los siguientes fenómenos:

1. El formaldehído se descompone fácilmente en compuestos similares a azúcares y que contienen con grupos funcionales C=O y C-OH, formados por reacciones aldólicas catalizadas básicas y condensación de formaldehído-metanodiol, respectivamente.
2. En nuestro experimento, no se detectaron azúcares de importancia biológica (ribosa, glucosa). Por lo tanto, en un ambiente primitivo teórico cuyas características coinciden con las de nuestro sistema experimental, la formación y acumulación de ribosa y glucosa parece poco probable.
3. Nuestro análisis (RMN ^{31}P , Espectroscopia Raman, IR y HPLC) sugieren que las reacciones de fosforilación podrían haber ocurrido en antiguos lagos salinos de composición química similar a nuestro análogo. Estas reacciones podrían haber ocurrido por la influencia de un coeficiente de actividad (a_w) bajo (debido a la salinidad), la evaporación del agua o ambos.
4. El lago Alchichica puede considerarse un análogo adecuado de un antiguo lago salino, ya que su composición química y mineralógica permite la acumulación de fosfato, cuando las condiciones atmosféricas y de temperatura coinciden con las del Arqueano temprano (3,8 Ga). Los lagos salinos alcalinos muestran potencial como un entorno interesante y novedoso en el que podrían haber ocurrido reacciones prebióticas en la Tierra primitiva.

Referencias

- [1] Yamagishi A, Kakegawa T, Usui T, editors. *Astrobiology: From the Origins of Life to the Search for Extraterrestrial Intelligence*. Singapore: Springer Singapore; 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3639-3>.
- [2] Miller SL. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* 1953;117:528–9. <https://doi.org/10.1126/science.117.3046.528>.
- [3] Villafañe-Barajas SA, Baú JPT, Colín-García M, Negrón-Mendoza A, Heredia-Barbero A, Pi-Puig T, et al. Salinity Effects on the Adsorption of Nucleic Acid Compounds on Na-Montmorillonite: a Prebiotic Chemistry Experiment. *Orig Life Evol Biosph* 2018;48:181–200. <https://doi.org/10.1007/s11084-018-9554-9>.
- [4] Marshall WL. Hydrothermal synthesis of amino acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1994;58:2099–106. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90288-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90288-7).
- [5] Dalai P, Kaddour H, Sahai N. Incubating Life: Prebiotic Sources of Organics for the Origin of Life. *ELEMENTS* 2016;12:401–6. <https://doi.org/10.2113/gselements.12.6.401>.
- [6] Omran A, Menor-Salvan C, Springsteen G, Pasek M. The Messy Alkaline Formose Reaction and Its Link to Metabolism. *Life* 2020;10:125. <https://doi.org/10.3390/life10080125>.
- [7] Botta O, Bada JL. Extraterrestrial Organic Compounds in Meteorites. *Surveys in Geophysics* 2002;23:411–67. <https://doi.org/10.1023/A:1020139302770>.
- [8] Negrón-Mendoza A, Ramos-Bernal S. The Role of Clays in the Origin of Life. In: Seckbach J, editor. *Origins*, vol. 6, Dordrecht: Springer Netherlands; 2004, p. 181–94. https://doi.org/10.1007/1-4020-2522-X_12.
- [9] Hazen RM, Sverjensky DA, Azzolini D, Bish DL, Elmore SC, Hinnov L, et al. Clay mineral evolution. *American Mineralogist* 2013;98:2007–29. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4425>.
- [10] Pasek MA, Gull M, Herschy B. Phosphorylation on the early earth. *Chemical Geology* 2017;475:149–70. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.008>.
- [11] Reece JB, Campbell NA, editors. *Biology*. 9. ed., student ed. Boston, Mass. Munich: Cummings; 2011.
- [12] Toner JD, Catling DC. A carbonate-rich lake solution to the phosphate problem of the origin of life. *Proc Natl Acad Sci USA* 2020;117:883–8. <https://doi.org/10.1073/pnas.1916109117>.
- [13] Kim H-J, Ricardo A, Illangkoon HI, Kim MJ, Carrigan MA, Frye F, et al. Synthesis of Carbohydrates in Mineral-Guided Prebiotic Cycles. *J Am Chem Soc* 2011;133:9457–68. <https://doi.org/10.1021/ja201769f>.

- [14] Delidovich IV, Simonov AN, Pestunova OP, Parmon VN. Catalytic condensation of glycolaldehyde and glyceraldehyde with formaldehyde in neutral and weakly alkaline aqueous media: Kinetics and mechanism. *Kinet Catal* 2009;50:297–303. <https://doi.org/10.1134/S0023158409020219>.
- [15] Benner SA, Kim H-J, Biondi E. Prebiotic Chemistry that Could Not Not Have Happened. *Life* 2019;9:84. <https://doi.org/10.3390/life9040084>.
- [16] Shapiro R. Prebiotic ribose synthesis: A critical analysis. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 1988;18:71–85.
- [17] Gulick A. Phosphorus as a Factor in the Origin of Life. *American Scientist* 1955;43:479–478.
- [18] Pasek MA. Rethinking early Earth phosphorus geochemistry. *Proc Natl Acad Sci USA* 2008;105:853–8. <https://doi.org/10.1073/pnas.0708205105>.
- [19] Klein C, Dutrow B, Dana JD, Klein C. The 23rd edition of the manual of mineral science: after James D. Dana. 23rd ed. Hoboken, N.J: J. Wiley; 2008.
- [20] Bryant DE, Greenfield D, Walshaw RD, Johnson BRG, Herschy B, Smith C, et al. Hydrothermal modification of the Sikhote-Alin iron meteorite under low pH geothermal environments. A plausibly prebiotic route to activated phosphorus on the early Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2013;109:90–112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.043>.
- [21] Pearce BKD, Tupper AS, Pudritz RE, Higgs PG. Constraining the Time Interval for the Origin of Life on Earth. *Astrobiology* 2018;18:343–64. <https://doi.org/10.1089/ast.2017.1674>.
- [22] Hazen RM, Papineau D, Bleeker W, Downs RT, Ferry JM, McCoy TJ, et al. Mineral evolution. *American Mineralogist* 2008;93:1693–720. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2955>.
- [23] Gull M, Pasek M. Is Struvite a Prebiotic Mineral? *Life* 2013;3:321–30. <https://doi.org/10.3390/life3020321>.
- [24] Schwartz AW. Phosphorus in prebiotic chemistry. *Phil Trans R Soc B* 2006;361:1743–9. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1901>.
- [25] Hess BL, Piazzolo S, Harvey J. Lightning strikes as a major facilitator of prebiotic phosphorus reduction on early Earth. *Nat Commun* 2021;12:1535. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21849-2>.
- [26] Stroncik NA, Schmincke H-U. Palagonite – a review. *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)* 2002;91:680–97. <https://doi.org/10.1007/s00531-001-0238-7>.
- [27] Holm NG. Glasses as sources of condensed phosphates on the early earth. *Geochem Trans* 2014;15:8. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-15-8>.
- [28] Westheimer FH. Why Nature Chose Phosphates. *Science* 1987;235:1173–8. <https://doi.org/10.1126/science.2434996>.
- [29] McMurry J. *Química orgánica* (9a. ed.). Distrito Federal: CENGAGE Learning; 2017.

- [30] Russell MJ, Hall AJ. The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front. *JGS* 1997;154:377–402. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.154.3.0377>.
- [31] Bornscheuer UT, Kazlauskas RJ. Catalytic Promiscuity in Biocatalysis: Using Old Enzymes to Form New Bonds and Follow New Pathways. *Angew Chem Int Ed* 2004;43:6032–40. <https://doi.org/10.1002/anie.200460416>.
- [32] Fekry MI, Tipton PA, Gates KS. Kinetic Consequences of Replacing the Internucleotide Phosphorus Atoms in DNA with Arsenic. *ACS Chem Biol* 2011;6:127–30. <https://doi.org/10.1021/cb2000023>.
- [33] Matthews CN. Simultaneous synthesis of polypeptides and polynucleotides? Hydrogen cyanide polymers as prebiotic condensing agents. *Origins Life Evol Biosphere* 1986;16:500–1. <https://doi.org/10.1007/BF02422161>.
- [34] Deamer D. The Role of Lipid Membranes in Life's Origin. *Life* 2017;7:5. <https://doi.org/10.3390/life7010005>.
- [35] Gulbrandsen RA. Physical and Chemical Factors in the Formation of Marine Apatite. *Economic Geology* 1969;64.
- [36] Nathan Y, Sass E. Stability relations of apatites and calcium carbonates. *Chemical Geology* 1981;34:103–11. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(81\)90075-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(81)90075-9).
- [37] Hardie LWA, Eugster HP. The Evolution of Closed-Basin Brines. *Mineral Society of America* 1970;3:273–90.
- [38] Sleep NH, Hessler AM. Weathering of quartz as an Archean climatic indicator. *Earth and Planetary Science Letters* 2006;241:594–602. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.020>.
- [39] Zahnle KJ. Earth's Earliest Atmosphere. *Elements* 2006;2:217–22. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.4.217>.
- [40] Lerman A. *Lakes: Chemistry, Geology, Physics*. New York, NY: Springer New York; 1978.
- [41] Armienta MA, Vilaclara G, De La Cruz-Reyna S, Ramos S, Ceniceros N, Cruz O, et al. Water chemistry of lakes related to active and inactive Mexican volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 2008;178:249–58. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.06.019>.
- [42] Anoop A, Prasad S, Plessen B, Basavaiah N, Gaye B, Naumann R, et al. Palaeoenvironmental implications of evaporative gaylussite crystals from Lonar Lake, central India. *J Quaternary Science* 2013;28:349–59. <https://doi.org/10.1002/jqs.2625>.
- [43] Toner JD, Catling DC. A carbonate-rich lake solution to the phosphate problem of the origin of life. *Proc Natl Acad Sci USA* 2020;117:883–8. <https://doi.org/10.1073/pnas.1916109117>.
- [44] Hardie LWA, Eugster HP. The Evolution of Closed-Basin Brines. *Mineral Society of America* 1970;3:273–90.

- [45] Armienta MA, Vilaclara G, De La Cruz-Reyna S, Ramos S, Cenicerros N, Cruz O, et al. Water chemistry of lakes related to active and inactive Mexican volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 2008;178:249–58. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.06.019>.
- [46] White WM. *Geochemistry*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc; 2013.
- [47] Smith IR. Hydraulic conditions in isothermal lakes. *Freshwater Biology* 1979;9:119–45. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.1979.tb01496.x>.
- [48] Sposito G. *The chemistry of soils*. second edition. New York: Oxford university press; 2008.
- [49] Kaźmierczak J, Kempe S, Kremer B, López-García P, Moreira D, Tavera R. Hydrochemistry and microbialites of the alkaline crater lake Alchichica, Mexico. *Facies* 2011;57:543–70. <https://doi.org/10.1007/s10347-010-0255-8>.
- [50] Zahnle K, Schaefer L, Fegley B. Earth's Earliest Atmospheres. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* 2010;2:a004895–a004895. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a004895>.
- [51] Van Kranendonk MJ. Two types of Archean continental crust: Plume and plate tectonics on early Earth. *American Journal of Science* 2010;310:1187–209. <https://doi.org/10.2475/10.2010.01>.
- [52] Stüeken EE, Buick R, Schauer AJ. Nitrogen isotope evidence for alkaline lakes on late Archean continents. *Earth and Planetary Science Letters* 2015;411:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.11.037>.
- [53] Karpeta WP. Bedded cherts in the Rietgat Formation, Hartbeesfontein, South Africa: A late Archaean to early Proterozoic magadiitic alkaline playa lake deposit? 1989.
- [54] Benison KC, Bowen BB, Oboh-Ikuenobe FE, Jagniecki EA, LaClair DA, Story SL, et al. Sedimentology of Acid Saline Lakes in Southern Western Australia: Newly Described Processes and Products of an Extreme Environment. *Journal of Sedimentary Research* 2007;77:366–88. <https://doi.org/10.2110/jsr.2007.038>.
- [55] Piccoli PM, Candela PA. Apatite in Igneous Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 2002;48:255–92. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.6>.
- [56] Chako-Tchamabé B, Carrasco-Núñez G, Gountié Dedzo M, Kshirsagar P, Asaah ANE. Geochemical characterization of alchichica maar volcano, Serdán-oriental Basin, eastern Trans-Mexican Volcanic Belt: Insights on polymagmatic evolution at monogenetic volcanic clusters. *Journal of South American Earth Sciences* 2020;104:102889. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102889>.
- [57] Caballero M, Vilaclara G, Rodríguez A, Juárez D. Short-term climatic change in lake sediments from lake Alchichica, Oriental, Mexico. *GeoInt* 2003;42:529–37. <https://doi.org/10.22201/igeof.00167169p.2003.42.3.942>.
- [58] Ono C, Sunami S, Ishii Y, Kim H-J, Kakegawa T, Benner SA, et al. Abiotic Ribose Synthesis Under Aqueous Environments with Various Chemical Conditions. *Astrobiology* 2024;24:489–97. <https://doi.org/10.1089/ast.2023.0071>.

- [59] Fuentes-Carreón CA, Cruz-Castañeda JA, Mateo-Martí E, Negrón-Mendoza A. Stability of DL-Glyceraldehyde under Simulated Hydrothermal Conditions: Synthesis of Sugar-like Compounds in an Iron(III)-Oxide-Hydroxide-Rich Environment under Acidic Conditions. *Life* 2022;12:1818. <https://doi.org/10.3390/life12111818>.
- [60] Kim H-J, Ricardo A, Illangkoon HI, Kim MJ, Carrigan MA, Frye F, et al. Synthesis of Carbohydrates in Mineral-Guided Prebiotic Cycles. *Journal of the American Chemical Society* 2011;133:9457–68. <https://doi.org/10.1021/ja201769f>.
- [61] Castillo-Rojas S, Landeros JC, Negrón-Mendoza A, Navarro-González R. Radiolysis of aqueous formaldehyde relevant to cometary environments. *Advances in Space Research* 1992;12:57–62. [https://doi.org/10.1016/0273-1177\(92\)90154-P](https://doi.org/10.1016/0273-1177(92)90154-P).
- [62] Orozco D. F. Análisis químico cuantitativo. 20a ed. México: Porrúa; 1994.
- [63] Westwall JC, Zachary JL, Morel FMM. MINEQL, A Computer Program for the Calculation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Systems,. Tech Note 18, Dept of Civil Eng Mass Inst Technol, Cambridge, MA 1976.
- [64] Brown DS, Allison JD. MINTEQA1, An Equilibrium Metal Speciation Model: User's Manual. US Environmental Protection Agency, Athens, GA, EPA/600/3-87/012 1987.
- [65] Feulner G. The faint young Sun problem. *Reviews of Geophysics* 2012;50:2011RG000375. <https://doi.org/10.1029/2011RG000375>.
- [66] Madejová J, Gates WP, Petit S. IR Spectra of Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, vol. 8, Elsevier; 2017, p. 107–49. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>.
- [67] Olsson R, Giesler R, Loring JS, Persson P. Adsorption, Desorption, and Surface-Promoted Hydrolysis of Glucose-1-Phosphate in Aqueous Goethite (α -FeOOH) Suspensions. *Langmuir* 2010;26:18760–70. <https://doi.org/10.1021/la1026152>.
- [68] Tang Y, Cheng F, Feng Z, Jia G, Li C. Stereostructural Elucidation of Glucose Phosphorylation by Raman Optical Activity. *J Phys Chem B* 2019;123:7794–800. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05968>.
- [69] Passauer L, Bender H, Fischer S. Synthesis and characterisation of starch phosphates. *Carbohydrate Polymers* 2010;82:809–14. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.05.050>.
- [70] Cleaves HJ. The prebiotic geochemistry of formaldehyde. *Precambrian Research* 2008;164:111–8. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2008.04.002>.
- [71] López-Islas A, Colín-García M, Negrón-Mendoza A. Stability of aqueous formaldehyde under γ irradiation: prebiotic relevance. *International Journal of Astrobiology* 2019;18:420–5. <https://doi.org/10.1017/S1473550418000368>.
- [72] Haas S, Sinclair KP, Catling DC. Biogeochemical explanations for the world's most phosphate-rich lake, an origin-of-life analog. *Commun Earth Environ* 2024;5:28. <https://doi.org/10.1038/s43247-023-01192-8>.

- [73] McConnell D. *Apatite: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences*. Vienna: Springer Vienna; 1973.
- [74] Power IM, Kenward PA, Dipple GM, Raudsepp M. Room Temperature Magnesite Precipitation. *Crystal Growth & Design* 2017;17:5652–9. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00311>.
- [75] Rinder T, Dietzel M, Leis A. Calcium carbonate scaling under alkaline conditions – Case studies and hydrochemical modelling. *Applied Geochemistry* 2013;35:132–41. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.019>.
- [76] Weber AL. Prebiotic sugar synthesis: Hexose and hydroxy acid synthesis from glyceraldehyde catalyzed by iron(III) hydroxide oxide. *J Mol Evol* 1992;35:1–6. <https://doi.org/10.1007/BF00160255>.
- [77] Mermut AR. Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Chemical Analyses of Major Elements. *Clays and Clay Minerals* 2001;49:381–6. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490504>.
- [78] Söderholm S, Roos YH, Meinander N, Hotokka M. Raman spectra of fructose and glucose in the amorphous and crystalline states. *J Raman Spectroscopy* 1999;30:1009–18. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199911\)30:11<1009::AID-JRS436>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199911)30:11<1009::AID-JRS436>3.0.CO;2-#).
- [79] Godinot C, Gaysinski M, Thomas OP, Ferrier-Pagès C, Grover R. On the use of ³¹P NMR for the quantification of hydrosoluble phosphorus-containing compounds in coral host tissues and cultured zooxanthellae. *Sci Rep* 2016;6:21760. <https://doi.org/10.1038/srep21760>.
- [80] Badertscher M, Bühlmann P, Pretsch E. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*. 4th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>.
- [81] Clark LL, Ingall ED, Benner R. Marine organic phosphorus cycling; novel insights from nuclear magnetic resonance. *American Journal of Science* 1999;299:724–37. <https://doi.org/10.2475/ajs.299.7-9.724>.
- [82] Gorenstein DG, Luxon BA. ³¹P NMR. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier; 1999, p. 2204–12. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5.00242-6>.
- [83] Taylor VF, March RE, Longerich HP, Stadey CJ. A mass spectrometric study of glucose, sucrose, and fructose using an inductively coupled plasma and electrospray ionization. *International Journal of Mass Spectrometry* 2005;243:71–84. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2005.01.001>.
- [84] Chai W, Piskarev V, Lawson AM. Negative-Ion Electrospray Mass Spectrometry of Neutral Underivatized Oligosaccharides. *Anal Chem* 2001;73:651–7. <https://doi.org/10.1021/ac0010126>.
- [85] Shen X, Perreault H. Characterization of carbohydrates using a combination of derivatization, high-performance liquid chromatography and mass spectrometry.

- Journal of Chromatography A 1998;811:47–59. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00238-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00238-6).
- [86] El Rassi Z, editor. Carbohydrate analysis: high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. Amsterdam ; New York: Elsevier; 1995.
- [87] Darvell BW. More Chemistry. Materials Science for Dentistry, Elsevier; 2018, p. 771–89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101035-8.50030-4>.
- [88] Wächtershäuser G. Pyrite Formation, the First Energy Source for Life: a Hypothesis. Systematic and Applied Microbiology 1988;10:207–10. [https://doi.org/10.1016/S0723-2020\(88\)80001-8](https://doi.org/10.1016/S0723-2020(88)80001-8).
- [89] Chen CS. Water Activity – Concentration Models for Solutions of Sugars, Salts and Acids. Journal of Food Science 1989;54:1318–21. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1989.tb05982.x>.
- [90] Dinane A, Guendouzi ME, Mounir A. Hygrometric determination of water activities, osmotic and activity coefficients of (NaCl+ KCl)(aq) at T= 298.15 K. The Journal of Chemical Thermodynamics 2002;34:423–41. <https://doi.org/10.1006/jcht.2001.0845>.
- [91] Mazurkiewicz J, Tomasik P, Zapłotny J. Relationships between water activity and viscosity of solutions. Food Hydrocolloids 2001;15:43–6. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(00\)00048-5](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(00)00048-5).