

133-



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**RADIOLISIS Y DEL ACIDO ACONITICO EN MEDIO  
ACUOSO BASICO Y SU POSIBLE SIGNIFICADO EN  
LA EVOLUCION QUIMICA**

Tesis que para obtener el título de **BIOLOGO** presenta

**ADOLFO OLEA FRANCO**

**México D. F., Noviembre de 1981**



U. N. A. U. M.  
OFICINA DE EXAMENES  
PROFESIONALES  
Y GRADOS



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## RESUMEN

De acuerdo con la teoría Oparin-Haldane, los procesos evolutivos que precedieron la aparición de la vida en la Tierra pueden dividirse en dos grandes etapas: evolución química y evolución prebiológica.

En el curso de la primera se sintetizaron, incluso antes de que existiera nuestro planeta, moléculas orgánicas sencillas que hoy se hallan en las nubes interestelares, cometas y condritas carbonosas. Bajo las condiciones del ambiente primigenio se formaron, por la interacción de numerosas fuentes de energía con los océanos y la atmósfera, diversos monómeros y polímeros orgánicos.

En la segunda, la interacción de diferentes polímeros llevó al surgimiento de sistemas integrales con separación de fases capaces de intercambiar materia y energía con sus alrededores. Al existir individualidad y variabilidad se establecen las condiciones mínimas para la operación de un proceso de selección natural prebiológica, con base en el cual aparecieron gradualmente las características definitorias de lo vivo.

Los múltiples fenómenos que ocurrieron en estas dos fases evolutivas son susceptibles de simulación experimental y los resultados que se obtienen son analizados a la luz del marco teórico general.

Han pasado casi 30 años desde que se iniciaron los experimentos de síntesis abiótica de compuestos orgánicos. Hoy los experimentos se cuentan por miles. Sin embargo, muy poco se ha hecho con respecto a los ácidos y tricarbónicos, importantes por ser intermediarios metabólicos y posibles precursores de moléculas más complejas en la evolución química.

La investigación experimental que se presenta más adelante consistió en estudiar la radiólisis y del ácido aconítico en soluciones ácidas y alcalinas diluidas en ausencia de oxígeno libre. Se centró la atención en las soluciones alcalinas, que intentan simular las condiciones de las aguas primigenias.

Como resultado de la radiólisis y del ácido aconítico en solución alcalina, se obtienen varios ácidos policarbónicos: itacónico, succínico, carboxisuccínico, cítrico, isocítrico, tricarbónico, butantricarboxílico y butantetracarboxílico. Este fenómeno de interconversión radiolítica tiene interés para los estudios de evolución química porque, por un lado, demuestra cómo pudo surgir abióticamente todo un grupo de moléculas importantes metabólicamente y prebióticamente, y, por otro, porque indica que la radiación ionizante pudo jugar un papel relevante en la formación de compuestos orgánicos en el medio acuoso primitivo.

## C O N T E N I D O

CAPITULO	Página
I LA TEORÍA EVOLUTIVA SOBRE EL ORIGEN DE LA VIDA .....	1
Surgimiento Histórico del Problema del Origen de la Vida .....	1
Materia Orgánica Extraterrestre .....	9
La Tierra Primitiva: El Ambiente en que Surgió la Vida .....	26
Síntesis Abiótica de Monómeros y Polímeros Orgánicos .....	39
Evolución Prebiológica y Origen de los Primeros Eubiontes: Evolución con Descendencia y Adaptación .....	58
II RADIACIÓN IONIZANTE EN LA TIERRA PRIMITIVA .....	73
Ventajas de la Radiación Ionizante en la Evolución Química .....	73
Fuentes Seguras de Radiación Ionizante .....	78
Fuentes Probables de Energía Ionizante .....	83
Fuentes Posibles de Radiación Ionizante .....	90
III SÍNTESIS ABIÓTICA DE ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS .....	93
IV METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	101
Preparación de Muestras .....	101
Análisis .....	104
V RESULTADOS .....	109
Cuantificación de Peróxido de Hidrógeno, Ácido Aconítico Remanente y Carbonilos Totales .....	109
Identificación y Cuantificación de Ácidos Policarboxílicos .....	113
VI DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	119
Ácidos Policarboxílicos Formados.....	119
¿Simula el Experimento las Posibles Condiciones Primitivas?.....	126
Importancia de los Ácidos Carboxílicos en la Evolución Química y su Posible Abundancia en la Tierra Primitiva.....	131
¿Qué Significan los Resultados en el Contexto del Origen de la Vida?.....	135
BIBLIOGRAFÍA.....	143

## C A P I T U L O I

### LA TEORIA EVOLUTIVA SOBRE EL ORIGEN DE LA VIDA

#### Surgimiento Histórico del Problema del Origen de la Vida

En la ciencia y otros campos del conocimiento existen problemas que supuestamente "han preocupado siempre la mente humana", que nacieron casi con el hombre. Con frecuencia, el origen de la vida se cita como uno de los más importantes entre ellos (ver, por ejemplo, Oparin, 1973). Pero, ¿es realmente válida esta afirmación tan común? Diremos que es, sin contradicción, cierta y falsa a la vez, porque hay al menos dos maneras diferentes de abordar esta cuestión.

Sí, es verdad que desde tiempos inmemoriales el ser humano se interrogó sobre la aparición de organismos cuya forma de reproducción desconocía. Para la mayoría, sobre todo los que le eran útiles, podía reconocer progenitores; mientras que otros se presentaban como casos difíciles, pues no obstante observaciones cotidianas realizadas durante muchas generaciones, parecían carecer de progenitores. La evidencia empírica continúa condujo a la creencia de que se generaban espontáneamente a partir de materia sin vida. Empero, esto no es lo mismo que interrogarse sobre el origen histórico de la vida, por lo que

la afirmación inicial es, al mismo tiempo y en otro sentido, falsa.

Cuando se explicaba la aparición de gusanos y otros organismos por generación espontánea, curiosamente se trata casi siempre de organismos con los que el hombre no guarda una relación consciente de utilización, no se entendía por origen de la vida, si acaso alguna vez se usaron estos términos, lo que entendemos ahora: el surgimiento de los ancestros primarios de los seres vivos actuales y de los que sabemos existieron en el pasado del planeta. Más que explicar el origen de la vida, la generación espontánea se tomaba como un proceso en el cual surgen organismos en un mundo en el que ya existe vida, es decir, venía a ser un mecanismo de reproducción del tipo en ausencia de progenitores.

En el marco de una concepción estática del cielo, la tierra y la sociedad, que predominó hasta mediados del siglo XVIII, no existían las condiciones necesarias para pensar el origen último de la vida. Sólo al formularse las nociones de tiempo geológico y de cambio direccional a través del mismo, se dieron las condiciones de posibilidad para concebir el surgimiento de organismos ancestrales. La generación espontánea deviene mecanismo para explicar el origen histórico de la vida cuando esta creencia se asocia con la idea de evolución. De manera que este problema se constituye como tal en el siglo XVIII y más claramente en el XIX; podemos afirmar incluso que, en nuestra opinión, antes de

esta época el origen de la vida no era un problema. Por el contrario, bajo la teoría darwinista se requiere explicar el origen de los ancestros comunes a todos los seres vivos, esto es, a través del concepto de comunidad de descendencia, ya no se explica el origen por separado de diferentes clases de organismos, como sería el caso en Lamarck, sino de los ancestros últimos.

Durante las primeras décadas del presente siglo se concebía el origen de la vida de una manera no evolutiva. Se aplicaba el principio evolucionista al mundo biológico, mas no se explicaba evolutivamente su origen. Había una serie de obstáculos epistemológicos (Olea-Franco, 1981) que impedían concebir en términos evolutivos este problema:

- a) Seguía dominando la creencia de que sólo los seres vivos son capaces de sintetizar materia orgánica: no se salía del problema escolástico del huevo y la gallina; así, al no poder explicar cómo se formaron los compuestos orgánicos antes de que existiera vida, no resulta extraño que los positivistas consideraran que el problema del origen de la vida es insoluble.
- b) Aún después de los famosos experimentos de Pasteur sobre la generación espontánea de microorganismos, se concebía el origen de la vida como un acto repentino en que surgen entidades poseedoras de vida desde el momento de su formación. Si bien ahora se proponía una generación espontánea

a nivel molecular, ya se tratase de enzimas, genes, virus o coloides (Farley, 1977). No se había llegado todavía a la conclusión de que la aparición de la vida fue precedida por procesos evolutivos diferentes a los biológicos.

- c) Entre los científicos de principios de siglo estaba muy extendida la idea de que los primeros seres vivos deberían haber sido autótrofos; de esta manera, se intentaba superar el problema de que en ausencia de seres vivos no se sintetiza materia orgánica. La hipótesis de un origen autotrófico de la vida se levantaba como un obstáculo que oscurecía el panorama, pues parecía carecer de sentido explicar cómo se formaron las sustancias orgánicas que integraron a ese primer ser vivo. Entre el primer obstáculo mencionado y éste parece haber un encadenamiento lógico.
- d) En tanto no fuera posible demostrar que el origen de la vida es un problema científico legítimo, susceptible de ser analizado teóricamente y experimentalmente, no podían hacerse grandes progresos. Había que demostrar que era posible algo más que especular. Por lo tanto, se requería de pruebas concretas a favor de cualquier hipótesis propuesta y de la formulación general de las condiciones y fenómenos evolutivos que condujeron a la aparición de la vida en la Tierra.



A.I. Oparin (1924) y J.B.S. Haldane (1929) superaron de manera independiente estos obstáculos y propusieron una explicación sobre el origen de la vida avalada por una serie de evidencias observacionales y/o experimentales, y susceptible de ser comprobada o refutada experimentalmente.

En su primer planteamiento sobre esta cuestión, Oparin llegó a la conclusión de que los compuestos orgánicos pueden sintetizarse abióticamente. Lo condujo a ella la existencia de hidrocarburos en la atmósfera de las estrellas rojas, cometas y meteoritos, así como la hipótesis de Mendeleev sobre el origen inorgánico del petróleo. Por su parte, Haldane se basó en los experimentos de Baly, quien irradió con luz ultravioleta una mezcla de agua, dióxido de carbono y nitrógeno, obteniendo formaldehído y aparentemente otras sustancias similares a las que constituyen las proteínas (Graham, 1976; Farley, 1977). Así, Oparin y Haldane concebían como un proceso normal antes de la aparición de la vida la síntesis abiótica de moléculas orgánicas, que se acumularon gradualmente en los mares. La vida apareció en la Tierra como resultado de un largo proceso evolutivo de las sustancias orgánicas y de los sistemas que éstas formaron. Entonces, se abandona la idea de generación espontánea para explicar el origen de la vida. Oparin y Haldane creían que los primeros seres vivos deberían haber sido heterótrofos que se nutrían de la materia orgánica sintetizada abióticamente, cuyo agotamiento posterior llevó a la evolución

de los primeros autótrofos. Aparentemente, los problemas del origen de la vida y del autotrofismo requerían de una respuesta conjunta, tal como fue ofrecida por ambos autores (Olea-Franco, 1981).

La concepción contemporánea sobre el origen de la vida tiene su punto de partida en el pequeño libro que Oparin publicó en 1924. Sin embargo, esta obra permaneció desconocida hasta 1967 al ser traducida al inglés (Bernal, 1967). En 1936 Oparin publicó un segundo libro que se difundió rápidamente a nivel internacional y proporcionó junto con los planteamientos de Urey (1952) la base teórica para el experimento de Miller (1953) sobre síntesis abiótica.

Oparin (1971, 1972 y en otras publicaciones) resumió los procesos evolutivos que precedieron la aparición de la vida en la Tierra, en las siguientes etapas de complejidad creciente y de carácter cada vez menos universal:

- a) Aparición de hidrocarburos, cianuros y sus derivados inmediatos en el espacio cósmico y durante la formación de la Tierra y el desarrollo subsecuente de su corteza, atmósfera e hidrósfera.
- b) Transformación en la superficie del planeta de los compuestos iniciales del carbono en sustancias más y más complejas -monómeros y polímeros- aparición de la sopa primordial.

- c) La autoformación en el seno de esta sopa de sistemas polimoleculares abiertos capaces de interactuar recíprocamente con el medio y de crecer y multiplicarse gracias a esa interacción -aparición de los protobiontes.
- d) La evolución posterior de estos protobiontes, el desarrollo a través de la selección prebiológica de un metabolismo más perfecto y de estructuras moleculares y supra moleculares más perfectas -aparición de los organismos primordiales.

Esta teoría tiene a su favor una gran cantidad de evidencias observacionales y/o experimentales acumuladas durante las últimas tres décadas. Como quiera que sea, a mi juicio, esas evidencias no deben ser consideradas como los "hechos" que la "comprueban", sino como los hechos a partir de los cuales se construyó, que forman parte y surgieron de ella. En palabras más claras: no son separables hechos y teoría sino que se condicionan mutuamente. Esto no quiere decir que los fenómenos carezcan de existencia objetiva, pero sí que su interpretación depende de una teoría.

Actualmente parecen comprenderse mejor las dos primeras etapas evolutivas, que corresponden a lo que se ha llamado evolución química, que las dos últimas correspondientes a la evolución protobiológica o prebiológica. Paradójicamente, es muy probable que la mayor comprensión y facilidad para analizar

las dos primeras se deba a que no es tanto un problema evolutivo como un problema astronómico, geológico y químico. Expliquémonos más claramente. Por ejemplo, todos los experimentadores consideran como algo normal o esperable que se logre la síntesis abiótica de, digamos, el uracilo y los polipéptidos. Sin embargo, muy pocos, o ninguno, esperarían que en los experimentos se logre la formación de un protobionte o de un eubionte. Es muy probable que se trate de dos problemas un poco diferentes. La evolución química es, fundamentalmente, un problema de acumulación de compuestos orgánicos, mientras que la evolución protobiológica implica la aparición gradual de la reproducción, relación de descendencia, adaptabilidad y otras características que sólo pudieron surgir al paso de millones y millones de años.

En los procesos de formación y destrucción de monómeros y polímeros, es decir, en lo que se denomina evolución química, no habría existido ni reproducción, ni relación de descendencia, ni mucho menos selección natural y adaptación. Por sí solas, estas diferencias indican que no es posible utilizar los mismos conceptos y métodos para analizar esas dos etapas evolutivas, y que el grado de "reproducibilidad experimental" no puede ser el mismo.

Las páginas restantes de este capítulo intentan esbozar el marco teórico en que adquiere sentido el trabajo experimental materia de esta tesis.

### Materia Orgánica Extraterrestre

Al respecto se han estudiado principalmente tres clases de evidencia: moléculas interestelares, cometas y meteoritos del tipo de las condritas carbonosas (Oró, 1972; Miller y Orgel, 1974; Fox y Dose, 1977). La importancia de estas investigaciones radica, en primer lugar, en su carácter de "pruebas" del proceso de evolución química, que en la Tierra, dada la existencia de vida, no podemos estudiar en condiciones naturales, sino mediante experimentos de laboratorio que intentan simular las posibles condiciones de la Tierra primitiva. En segundo lugar, en la probabilidad de que hubieran participado de alguna manera en los procesos que condujeron a la aparición de la vida en la Tierra. La materia orgánica extraterrestre jugó un papel fundamental en la constitución de la teoría de Oparin (1924) y es actualmente un argumento a favor de la universalidad de la formación de moléculas orgánicas sencillas.

El hecho de que los seis elementos base de la bioquímica terrestre (H, C, N, O, S y P) estén, excluyendo al He y al Ne, entre los más abundantes del universo, condujo a la predicción de que los compuestos que forman deberían ser también muy abundantes (Oró, 1963). El desarrollo reciente de la radioastronomía ha permitido verificar esta predicción. En las nubes interestelares de gas, hielo y polvo, se han detectado alrededor de 50 moléculas sencillas (Herbst, 1978; Turner, 1980; Mann y

Williams, 1980), siendo mucho más numerosas las de naturaleza orgánica, como el cianuro de hidrógeno, formaldehído, acetaldehído, ácido fórmico, ~~etanol~~, cianooligoacetilenos, etc.

(ver Tabla 1). Las que no contienen carbono son más simples que las orgánicas, lo cual podría indicar el papel relevante que tiene este elemento en la química del universo. Asimismo, la mayoría son de carácter insaturado (Sakata y Nakagawa, 1978), siendo común a muchas de ellas el grupo CN. Algunas de las moléculas interestelares se han detectado no sólo en nebulosas de la Vía Láctea, sino también de otras galaxias.

Se han propuesto diversos mecanismos para explicar su formación y supervivencia en el medio interestelar (Anders, 1973; Anders et al., 1974; Goldanskii, 1977; Herbst, 1978; Turner, 1980). Si bien la mayoría de los investigadores considera improbable que en él existan polímeros, se ha defendido la idea de que existen no sólo polímeros (Hoyle y Wickramasinghe, 1977), sino incluso seres vivos (Hoyle y Wickramasinghe, 1978). Entre los polímeros que sugieren se hallan el polioximetileno, polisacáridos como la celulosa y aun esporopolenina (Wickramasinghe et al., 1977). Se han planteado varios argumentos contra esta posibilidad (Mukhin y Gerasimov, 1980); el más obvio es que se carece de registros espectrales mínimamente satisfactorios. La presencia de vida puede descartarse, entre otras razones, por la ausencia de agua líquida, los altos niveles de radiación, las bajas temperaturas y las densidades generalmente mínimas.

Tabla 1. Moléculas Interestelares Descubiertas Hasta Septiembre de 1979\*

		Diatómicas	
H <sub>2</sub>	hidrógeno	NO	óxido nítrico
OH	radical hidroxilo	C <sub>2</sub>	carbono diatómico
CH <sup>+</sup>	ión metilidina	SO	monóxido de azufre
CH	metilidina	NS	sulfuro de nitrógeno
CO	monóxido de carbono	SiO	monóxido de silicio
CN	radical cianuro	SiS	sulfuro de silicio
CS	monosulfuro de carbono		
		Triatómicas	
HCO <sup>+</sup>	ión formilo	CCH	radical etinilo
N <sub>2</sub> H	ión del radical diimina	HCO'	radical formilo
H <sub>2</sub> O	agua	HNO'	radical nitrosilo
HCN	cianuro de hidrógeno	OCS	sulfuro de carbonilo
HNC	isocianuro de hidrógeno	H <sub>2</sub> S	sulfuro de hidrógeno
		SO <sub>2</sub>	óxido de azufre
		4-atómicas	
NH <sub>3</sub>	amoníaco	HNCO	ácido isociánico
H <sub>2</sub> CO	formaldehído	H <sub>2</sub> CS	tioformaldehído
HOCH	acetileno	HCNS	ácido isotiocianico
C <sub>3</sub> N	radical cianoetinilo		
		5-atómicas	
CH <sub>4</sub>	metano	H <sub>2</sub> COO	cetena
C <sub>4</sub> H	radical butadinilo	NH <sub>2</sub> CN	cianamida
HC <sub>3</sub> N	cianoacetileno	CH <sub>2</sub> NH	metanimina
		HOOC	ácido fórmico
		6-atómicas	
CH <sub>3</sub> CN	acetonitrilo	CH <sub>3</sub> OH	metanol
NH <sub>2</sub> CHO	formamida	CH <sub>3</sub> SH	metilmercaptano
		7-atómicas	
CH <sub>3</sub> CCH	metilacetileno	CH <sub>2</sub> CHCN	acrilonitrilo
CH <sub>3</sub> CHO	acetaldehído	HC <sub>5</sub> N	cianodiacetileno
		8-atómicas	
HOOCH <sub>3</sub>	formato de metilo		
		9-atómicas	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	etanol	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	éter dimetilico
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	propionitrilo	HC <sub>7</sub> N	cianotriacetileno
		11-atómicas	
HC <sub>9</sub> N	cianooctatetraeno		

\*Modificada de Turner (1980), y Mann y Williams (1980).

Resulta de interés que entre las moléculas interestelares se encuentren todos los componentes que se supone poseyó la atmósfera primitiva terrestre, así como varios precursores e intermediarios que se obtienen en los experimentos de síntesis abiótica (Tabla 2).

Sin embargo, las condiciones del medio interestelar son muy diferentes a las que tuvo la Tierra primitiva. Por lo tanto, es muy difícil que en aquél existan los compuestos de la tercera columna, al menos hasta la fecha no se ha detectado ninguno de ellos, que podrían formarse a partir de los precursores de la primera sólo bajo las condiciones de la Tierra primitiva o semejantes.

Planteado de esta manera, el problema consiste en saber si sobrevivieron al proceso de formación del sistema solar las moléculas interestelares que quizá había en la nebulosa que le dio origen. Esto es, se toca la cuestión de cuál fue su papel en el origen de la vida. Si sobrevivieron a la condensación de la nebulosa solar y a la agregación de la Tierra, podrían haber constituido un paso en la "ruta hacia la vida" previo a la formación del planeta. Si no sobrevivieron, su papel directo (es decir, como moléculas interestelares) en el origen de la vida habría sido nulo.

De acuerdo con Mukhin y Gerasimov (1980), en la evolución del sistema solar han existido tres "generaciones" de moléculas



Tabla 2. Monómeros Bioquímicos y Propiedades que Pueden Derivarse de las Moléculas Interestelares\*

Moléculas Interestelares	Fórmula	Monómeros Bioquímicos y Propiedades
1. Hidrógeno	H <sub>2</sub>	Agente reductor, protonación
2. Agua	H <sub>2</sub> O	Solvente universal, hidroxilación
3. Amoníaco	NH <sub>3</sub>	Catálisis básica, aminación
4. Monóxido de Carbono	CO (+H <sub>2</sub> )	Hidrocarburos y ácidos grasos
5. Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	Monosacáridos (ribosa) y glicerol
6. Acetaldehído	CH <sub>3</sub> CHO	Desoxipentosas (desoxiribosa)
7. Aldehídos	RCHO (+HCN)	Aminoácidos
8. Tioformaldehído	CH <sub>2</sub> S	Cisteína y metionina
9. Cianuro de Hidrógeno	HCN	Purinas (adenina y guanina) y aminoácidos
10. Cianoacetileno	HC <sub>3</sub> N	Pirimidinas (citosina, uracilo y timina)
11. Cianamida**	NH <sub>2</sub> CN	Polipéptidos, polinucleótidos y lípidos
12. Fosfina (detectada sólo en Júpiter)	PH <sub>3</sub>	Fosfatos y polifosfatos

\* Tomada de Oró *et al.* (1978)

\*\* Estrictamente hablando, la cianamida no es un precursor de esos polímeros, sino un agente condensante que posibilita su síntesis.

orgánicas:

- a) Las moléculas interestelares que existían en la nebulosa solar antes de que iniciara su colapso gravitacional
- b) Las que se formaron durante la condensación y enfriamiento de la nebulosa solar
- c) Las sintetizadas en la atmósfera, hidrósfera y corteza de la Tierra primitiva.

Las moléculas orgánicas relativamente complejas que se formaran en la superficie de los granos interestelares serían destruidas al condensarse la nebulosa solar y constituirse el protosol, por lo menos en las partes internas de la misma, que tendrían una temperatura mayor a los 2000°K (Anders, 1973), o mayor o igual a 1200°K (Wasson, 1978). De esta manera, las moléculas de la primera generación serían poco importantes para el origen de la vida en la Tierra.

Los compuestos orgánicos de la segunda generación se encuentran hoy en las condritas carbonosas (Anders, 1973; Anders et al., 1974). No está claro si en otras zonas de la nebulosa solar pudieron formarse compuestos similares.

La hipótesis más aceptada sobre la formación de los planetas internos indica que se formaron por la acumulación de cuerpos sólidos. Tomando en cuenta las características del proceso de impacto de un planetésimo con otro y con la Tierra en crecimiento, podría concluirse que prácticamente todas las moléculas

orgánicas de la segunda generación aportadas por los planetas se desintegraron desde los periodos iniciales de acreción de la Tierra (Mukhin y Gerasimov, 1980). Aunque estos autores no lo señalan, es evidente que en otras regiones de la nebulosa solar pudieron sobrevivir las moléculas orgánicas de segunda generación, como lo demuestran las condritas carbonosas, e incluso las de primera, que quizá se encuentren, por ejemplo, en la atmósfera de Júpiter. Por otro lado, las condritas carbonosas pudieron aportar material orgánico a la Tierra primitiva.

En consecuencia, el problema del origen de la vida en la Tierra está relacionado principalmente con las moléculas orgánicas de la tercera generación, aunque no se descarta el papel secundario que pudieran desempeñar las aportadas por las condritas carbonosas.

El punto de vista resumido en los párrafos anteriores es consistente con los modelos más aceptados sobre la formación del sistema solar (Field et al., 1978; Cameron, 1979, 1978). Sin embargo, el modelo de Cameron (1978) conduce a temperaturas relativamente bajas durante la evolución de la nebulosa solar, incluidas las partes internas, por lo que podría pensarse en la posibilidad de que algunas moléculas interestelares (las que pudieran sobrevivir en la órbita de la Tierra a temperaturas del orden de 700°K) sobrevivieran al colapso de la nebulosa. No obstante, sería más improbable,

por las razones apuntadas, que sobrevivieran al proceso de acreción de la Tierra.

En el sistema solar, las moléculas orgánicas extraterrestres se encuentran esencialmente en condritas carbonosas, asteroides y cometas. En cuanto a su origen, parece existir una relación muy estrecha entre los dos primeros, pues la información actual indica que la mayoría de los meteoritos proviene de la zona del cinturón de asteroides, donde serían generados por la colisión de estos últimos, que a su vez serían producto del choque de dos o más planetas menores de alrededor de 1000 Km de diámetro. Pero no puede descartarse un origen cometario para algunos meteoritos, que surgirían al quedar el núcleo de silicatos del cometa desprovisto de su cubierta de hielos de  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ , etc. (Oró, 1972; Field et al., 1978).

En las condritas carbonosas se ha encontrado una enorme variedad de compuestos orgánicos: hidrocarburos, aminoácidos, purinas, pirimidinas, ácidos grasos, ácidos carboxílicos, etc. Datos espectrales de Fobos, uno de los dos satélites de Marte, indican que su composición química es quizá similar a la de las condritas carbonosas (Tolson et al., 1978). Por otro lado, se tiene evidencia de la composición de los asteroides Ceres y Pallas (Pang et al., 1978), que podría ser también similar a las condritas carbonosas. Si tomamos en cuenta que entre Marte y Júpiter hay cerca de 100 000 asteroides (Kaufmann, 1978),

la cantidad de materia orgánica de origen abiótico que hay todavía en el sistema solar no resulta del todo despreciable.

Comúnmente, en las condritas carbonosas la abundancia total de carbono en forma de compuestos orgánicos va de 1 a 5 % en peso. Por otro lado, del 70 al 98% del total de materia orgánica lo constituye en la mayoría de ellas un material aromático e insoluble muy polimerizado, cuya estructura química se desconoce, a pesar de los esfuerzos que se han hecho por caracterizarlo.

Las Tablas 3 y 4 presentan una recopilación de algunos de los compuestos orgánicos que se han encontrado en diferentes condritas carbonosas, es decir, en ningún meteorito individual se hallan todos esos compuestos.

Para explicar su síntesis se han propuesto dos mecanismos principales:

- a) Reacciones tipo Fischer-Tropsch en la superficie de granos de polvo en la nebulosa solar (Anders, 1973; Anders et al., 1974).
- b) Descargas eléctricas en los cuerpos parentales de asteroides y meteoritos, que habrían tenido muy probablemente una atmósfera y agua líquida (Miller et al., 1976; Oró et al., 1977)

Aun cuando cada grupo de trabajo ha aportado evidencias a favor del mecanismo que propone, no se dispone todavía de

Tabla 3. Moléculas Orgánicas Nitrogenadas Encontradas en Condrítas Carbonosas

Aminoácidos	Bases Nitrogenadas
<u>Proteínicos</u>	<u>Nucléicas</u>
Glicina (1)	Adenina (5)
Alanina (1)	Guanina (5)
Valina (1)	Hipoxantina (5)
Prolina (1)	Xantina (5)
Ácido Aspártico (1)	Uracilo (5)
Ácido Glutámico (1)	
Leucina (2)	<u>No Nucléicas</u>
Isoleucina (2)	4-Hidroxipirimidina (6)
Treonina (2)	4-hidroximetilpirimidina (6)
Serina (2)	4-Hidroxi-1 (o 6)-metilpirimidina (6)
Metionina (2)	Melamina (7)
Tirosina (2)	Ammelina (7)
Fenilalanina (2)	
Lisina (ornitina) (3)	
Arginina (3)	
<u>No Proteínicos</u>	
Ácido $\alpha$ - amino-n-isobutírico (1)	
Ácido $\alpha$ - aminoisobutírico (1)	
Norvalina (1)	
Isovalina (1)	
Ácido piperídico (1)	
$\beta$ -Alanina (1)	
Ácido $\beta$ - amino-n-butírico (1)	
Ácido $\beta$ - aminoisobutírico (1)	
Ácido $\gamma$ - aminobutírico (1)	
Sarcosina (1)	
n-Etilglicina (1)	
n-Metilalanina (1)	
Aloisoleucina (4)	
Norleucina (4)	
Ácido $\delta$ - aminovalérico (4)	
Ácido 2-amino-3,3,-dimetilbutírico (pseudoleucina) (4)	
Ácido 2-amino-2-etilbutírico (4)	
Ácido 2-amino-2,3,-dimetilbutírico (4)	
Ácido 2-amino-2-metilvalérico (4)	
Ácido $\alpha$ - aminoadípico (4)	

Tabla 4. Ácidos Carboxílicos Encontrados  
en Condrítas Carbonosas

Monocarboxílicos		Dicarboxílicos	
Etanoico (acético)	(8)	Oxálico	(9)
Propanoico (propiónico)	(8)	Malónico	(9)
2-Metilpropanoico	(8)	2,2-Dimetilsuccínico	(9)
Butanoico (butírico)	(8)	Metilsuccínico	(9)
3-Metilbutanoico	(8)	2,3-Dimetilsuccínico	(9)
2-Metilbutanoico	(8)	Succínico	(9)
Pentanoico (valérico)	(8)	Maléico y/o fumárico	(9)
4-Metilpentanoico	(8)	3-Metilglutárico	(9)
Hexanoico (caproico)	(8)	Glutárico	(9)
Heptanoico	(8)	Adípico	(9)
Octanoico (caprílico)	(8)	3-Metiladípico	(9)
		Pimélico	(9)
		Subérico	(9)
		Azelaico	(9)
		3,3-Dimetilglutárico	(9)
		2,2-Dimetilglutárico	(9)

#### Referencias

- |                                    |                                 |
|------------------------------------|---------------------------------|
| 1) Kvenvolden <u>et al.</u> (1971) | 6) Folsome <u>et al.</u> (1971) |
| 2) Kotra <u>et al.</u> (1979)      | 7) Anders <u>et al.</u> (1974)  |
| 3) Harada y Hare (1980)            | 8) Lawless y Yuen (1979)        |
| 4) Cronin <u>et al.</u> (1980)     | 9) Lawless <u>et al.</u> (1974) |
| 5) Stoks y Schwartz (1979)         |                                 |

la suficiente información para decidir cuál o cuáles son los mecanismos responsables de la formación de los compuestos orgánicos condriticos. No obstante, puede decirse que es muy probable que en la síntesis de diferentes compuestos hayan participado diferentes mecanismos. Así, con descargas eléctricas se forman aminoácidos (Ring et al., 1972; Wolman et al., 1972)

y ácidos dicarboxílicos (Lawless et al., 1974; Zeitman et al., 1974) semejantes cualitativa y cuantitativamente a los encontrados en la condrita de Murchison, en tanto que las reacciones tipo Fischer-Tropsch producen purinas, pirimidinas, hidrocarburos lineales y ácidos grasos muy similares a los encontrados en diversas condritas carbonosas (Anders, 1973).

Por otro lado, el análisis de las muestras condriticas no está exento de controversias y problemas. Uno de ellos es la contaminación del material extraterrestre durante su caída y el tiempo que transcurre antes de colectarlo y en el curso de su análisis en el laboratorio; otro, quizá el más grave, son las modificaciones químicas que las técnicas de extracción provocan en el material orgánico de la condrita, por ejemplo, una hidrólisis ácida del mismo puede hacer que aparezcan aminoácidos libres donde antes no los había. A pesar de estos problemas, la mayoría de los autores acepta un origen abiótico extraterrestre para la materia orgánica condritica. Por las siguientes razones:

- a) Los aminoácidos con carbono asimétrico se encuentran en mezclas racémicas (50% de la forma L y 50% de la forma D), mientras que en los organismos terrestres las proteínas están formadas sólo por aminoácidos L. Los aminoácidos asimétricos que no forman parte de las proteínas, pero intervienen en el metabolismo, son también



predominantemente de la forma L (Bonner, 1972)

- b) En los sistemas biológicos no hay aminoácidos como el  $\beta$ -aminoisobutírico, n-metilalanina, isovalina, etc. Muchos de los ácidos dicarboxílicos y de las bases nitrogenadas tampoco son usados por los organismos.
- c) El carbono orgánico de las condritas carbonosas tiene un contenido más alto de  $^{13}\text{C}$  que la materia orgánica terrestre.
- d) El polímero aromático e insoluble de las condritas no podría interpretarse como un contaminante terrestre, ya que está íntimamente unido a la matriz meteorítica.
- e) De la valina se encuentran dos isómeros, la isovalina y la norvalina. De la leucina cuatro, isoleucina, aloisoleucina, norleucina y pseudoleucina. Esto sugiere que se sintetizaron abióticamente y al azar, no por la participación de seres vivos.
- f) Recientemente, se ha recobrado de entre los hielos de la Antártida una gran cantidad de trozos de condritas carbonosas que chocaron con la Tierra en épocas pasadas. Bajo las condiciones allí prevalecientes resulta poco probable la contaminación orgánica terrestre, por lo que se asume que los aminoácidos que contienen son efectivamente extraterrestres (Shimoyama *et al.*, 1979; Kotra *et al.*, 1979; Holzer y Oró, 1979).

Breger et al. (1972) calcularon que en sus primeros  $10^9$  años la Tierra podría haber recibido, entre otros componentes orgánicos, alrededor de  $0.4 \times 10^{14}$  gr de formaldehído y  $3 \times 10^{14}$  gr de aminoácidos aportados por la colisión de condritas carbonosas, que proporcionarían además energía libre en forma de ondas de choque para la síntesis abiótica de moléculas orgánicas.

En el sistema solar, los cometas son los cuerpos más interesantes desde el punto de vista de la cosmoquímica orgánica (Oró, 1972). Este autor lo considera así porque:

- a) Contienen cantidades substanciales de compuestos orgánicos, tal como lo evidencian líneas de emisión óptica bien definidas.
- b) La materia que contienen no ha experimentado los cambios que sufrió la de los planetas terrestres durante los procesos de contracción gravitacional, diferenciación, calentamiento interno o superficial, y pérdida considerable de componentes volátiles. Por lo tanto, si los cometas se originaron en el sistema solar, representan probablemente las muestras menos modificadas todavía disponibles de la materia primordial de la nebulosa solar, preservadas en un estado más o menos congelado en las regiones externas del sistema planetario.
- c) Las órbitas de ciertos cometas se intersectan con la de

la Tierra, por lo que se cree que durante su historia pasada, sobre todo en las primeras etapas, adquirió material cometario en cantidades no despreciables.

Según la evidencia espectroquímica, los cometas están formados por volátiles congelados y compuestos refractarios: H, H<sub>2</sub>, CN, CH, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, NH, NH<sub>2</sub>, OH, CH<sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, OH<sup>+</sup>, Fe y Na. Las especies químicas volátiles son probablemente resultado de la fotodisociación o ionización, cuando el cometa se aproxima a perihelio, de moléculas parentales estables, tales como HCN, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y otros hidrocarburos (Uró, 1972). A partir de las evidencias observacionales y haciendo algunas inferencias, Donn (1972) sugirió la composición que se presenta enseguida.

Tabla 5. Composición Sugerida Para el Núcleo Cometario \*

Tipo de Material	Ejemplos
Volátil inorgánico	N <sub>2</sub> , Ne, Ar, H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , CO, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S
Volátil orgánico	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , HCN, CH <sub>3</sub> OH, (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
No volátil orgánico	Compuestos orgánicos de alto peso molecular, moléculas orgánicas complejas, material polimerizado
No volátil inorgánico	Silicatos, óxidos metálicos (metales, granos de carbono)
Radicales	OH, NH, C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>

\* Tomada de Donn (1972)

El número de cometas asociados gravitacionalmente con el sistema solar se ha estimado entre  $10^7$  y  $10^{11}$ . Son cuerpos relativamente pequeños (cerca de 40 Km de diámetro en promedio) y poco masivos ( $10^{15}$  a  $10^{21}$  gr).

Aun cuando no ha sido posible realizar un análisis químico directo de los cometas, pueden hacerse inferencias mediante experimentos en que se irradian mezclas de hielos de diferentes volátiles. Oró (1963) sometió una mezcla sólida de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a la acción de electrones 5 MeV y obtuvo como productos glicina, glicinamida, alanina y ácido aspártico. Esto sugiere que cuando los cometas se aproximan al sol la energía ionizante que reciben podría causar reacciones similares.

Por otro lado, Oró et al. (1980) calcularon que durante los primeros  $2 \times 10^9$  años los cometas que chocaron con la Tierra habrían depositado alrededor de  $10^{23}$  gr de material volátil y cerca de  $2 \text{ cal cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  de energía libre en forma de ondas de choque. Asimismo, como el carbono es al menos tres veces más abundante en los cometas que en las condritas carbonosas (3.5% de C en las condritas tipo C1), deducen que aproximadamente el 10% del total de materia estaría constituido por carbono. Sin embargo, es poco probable que los compuestos orgánicos cometarios pudieran sobrevivir a la colisión, por lo que se piensa que la principal contribución de los cometas a la evolución química fue el aporte de volátiles y de energía.

Irvine et al. (1980) y Wallis (1980) han mostrado que el decaimiento de  $^{26}\text{Al}$  y otros radioisótopos de vida corta que quizá existían inicialmente en el núcleo cometario primigenio, podría haber fundido el hielo para formar agua líquida. Así, resulta probable que la radiación ionizante provocara la síntesis in situ de moléculas orgánicas sencillas. No obstante, parece ser que la presencia de agua líquida sería un fenómeno relativamente de poca duración, pues en tiempos menores a  $10^8$  años se congelaría de nuevo (Irvine et al., 1980; Wallis, 1980).

Hasta qué punto podría avanzar la evolución química en un cometa es todavía una cuestión abierta (Oró et al., 1980; Bar-Nun et al., 1980). Entonces, carece de fundamentos la proposición de Hoyle y Wickramasinghe (1977, 1978) sobre la aparición de la vida en el seno de los cometas y no en la Tierra primitiva. Bar-Nun et al. (1980) han discutido detalladamente esta posibilidad y la descartan, entre muchos otros argumentos, con base en la ausencia en el núcleo cometario de una atmósfera y de superficies líquidas y sólidas discretas. Igualmente improbable es que las hipotéticas formas de vida pudieran sobrevivir a la colisión del cometa con la Tierra y sembrar así la vida en ella. A Hoyle no le interesa fundamentar su teoría sobre el origen de la vida, pues parte de un presupuesto metafísico que está más allá de los alcances de la ciencia: la naturaleza no es despilfarradora, tuvo que haber usado las moléculas orgánicas interestelares y cometarias para producir la vida (cf. Hoyle, 1978).

### La Tierra Primitiva: El Ambiente en que Surgió la Vida

Se describen brevemente en esta sección las características probables del ambiente primigenio en lo que respecta a la atmósfera, hidrósfera, litósfera y fuentes de energía libre. Lo que se sabe es todavía poco y controvertido. No obstante, la síntesis abiótica de moléculas orgánicas bajo condiciones simuladas de la Tierra primitiva, ha sido objeto de la mayoría de los estudios sobre el origen de la vida.

Actualmente, se cree que el sistema solar se formó por el colapso gravitacional de una nube de gas, hielo y polvo con unas cuantas masas solares y una temperatura de cerca de  $10^{\circ}\text{K}$ . Dada la composición elemental solar, podemos suponer que la nebulosa que le dio origen estaba compuesta en un 99% de hidrógeno y helio, los elementos restantes constituían sólo una pequeña parte. Alrededor del 99% de la masa terrestre la forman elementos refractarios (silicatos, Fe, Ni, Mg, Al, etc.), de los que eran menos abundantes en la nebulosa solar (Brooks y Shaw, 1974). En contraste, los volátiles (H, He, C, N, S, etc.), que eran los más abundantes en la nebulosa solar, en la Tierra son poco abundantes. Partiendo de este hecho, puede sugerirse la siguiente explicación esquemática de la formación del sistema planetario.

El colapso gravitacional de la nebulosa hizo que se incrementara la temperatura en las zonas internas, mientras que las externas permanecieron a temperatura más baja. La temperatura de la nebulosa variaba según la región y con el paso del tiempo,

y determinaba qué elementos se hallaban en fase sólida y cuáles en fase gaseosa. Es posible, como lo indica la composición de los planetas terrestres, que la mayor parte de los volátiles fueran expulsados de las zonas internas de la nebulosa, en tanto que los refractarios, por estar como sólidos, permanecieron para formar luego la masa fundamental de los planetas internos. Los planetas externos, por haberse formado en zonas más frías y ser más masivos, retuvieron los volátiles y tienen una composición elemental semejante a la solar.

Es probable que al formarse la Tierra, hace unos  $4.5 \times 10^9$  años, heredara de la nebulosa solar una atmósfera primaria compuesta de pequeñísimas cantidades de hidrógeno y helio. Sin embargo, en comparación con el sol, en la Tierra los elementos volátiles son deficientes en relación con los refractarios por cantidades tan grandes como para sugerir que cuando el planeta se formó no retuvo los gases, sino sólo los compuestos que estuvieran en fase sólida (Rasool, 1972; Walker, 1976, 1977a; Anders y Owen, 1977).

Entonces, la atmósfera contemporánea tendría un origen secundario, por ser resultado de la liberación desde el interior del planeta de los gases que se incorporaron asociados químicamente a sólidos. Si hubo alguna vez una atmósfera primaria, debe haberse disipado debido al viento solar casi completamente antes de que se acumulara la atmósfera secundaria.

En el degasamiento se liberaron los volátiles que formarían luego la atmósfera, hidrósfera y la capa superficial de ro

cas sedimentarias (Walker, 1977b). A medida que descendió la temperatura superficial del planeta, se condensó el agua para formar los océanos.

El problema central acerca de la atmósfera secundaria primitiva es cuál habría sido su estado de oxidación, que a su vez habría dependido de cuál fuera el estado de oxidación de las capas superiores de la Tierra en la etapa que ocurrió el degasamiento. Si estaba presente en ellas el hierro metálico, la atmósfera habría contenido gases completamente reducidos:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  y  $H_2S$ . Si por el contrario, no existía hierro metálico, los gases expulsados estarían oxidados:  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  y pequeñas cantidades de  $H_2$ . Esta atmósfera se parecería a la actual, excepto en que carecería de oxígeno libre.

De acuerdo con el modelo de acreción homogénea (Holland, 1962), el hierro metálico que hoy está en el núcleo se encontraba originalmente distribuido en todas las capas del planeta y, en consecuencia, entre los gases expulsados el hidrógeno habría sido el más abundante. Así, la atmósfera secundaria inicial habría sido altamente reductora, ya que en presencia de cantidades substanciales de  $H_2$  las formas más estables de los bioelementos serían  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  y  $H_2S$  (Urey, 1952). En su segunda etapa evolutiva, esta atmósfera adquiriría un carácter neutro al ser cada vez menos abundante el  $H_2$ , por tres razones:

- a) Escaparía del campo gravitacional terrestre
- b) La luz ultravioleta solar, que penetraría libremente por



la ausencia de ozono en la atmósfera, disociaría el vapor de agua en hidrógeno y oxígeno atómico. El primero escaparía hacia el espacio y el segundo reaccionaría con los gases reducidos y los oxidaría.

- c) Al paso de cerca de  $5 \times 10^8$  años la Tierra se fundiría por el calor liberado en el decaimiento radioactivo y el hierro metálico se segregaría para formar el núcleo. En adelante, los gases expulsados estarían más oxidados por estar en equilibrio termodinámico con rocas sin hierro elemental.

Por otro lado, el modelo de acreción inhomogénea (Walker, 1976, 1977a) plantea que la protoTierra se formó de material refractario pobre en volátiles, condensado de la nebulosa a altas temperaturas. La colisión de planetésimos habría llevado a que se fundiera la protoTierra y se diferenciara en núcleo y manto antes de que adquiriera la capa superior rica en volátiles, condensada al descender la temperatura nebular, que sería luego la fuente de los gases de la atmósfera, océanos y rocas sedimentarias. Como la capa superior de la Tierra habría carecido de hierro elemental, los gases que se liberaran de ella estarían oxidados desde un principio.

A pesar de sus diferencias, ambos modelos coinciden en lo esencial: la atmósfera primitiva carecía de oxígeno libre, que se habría acumulado gradualmente a partir de la aparición del metabolismo fotosintético aerobio. En consecuencia, el carácter oxi

dante que hoy tiene la atmósfera surgió relativamente tarde y fue resultado de la evolución de la vida.

En los experimentos que intentan simular las condiciones de la Tierra primitiva que hicieron posible la síntesis abiótica de moléculas orgánicas, se ha obtenido éxito utilizando tanto una atmósfera reductora como una atmósfera neutra: la condición sine qua non es la ausencia de oxígeno libre. Por sí sólo lo anterior invalida las posiciones de Brooks y Shaw (1978) y Woese (1979) en el sentido de que al no haber existido una atmósfera primitiva muy reductora se derrumban las bases de la teoría contemporánea sobre el origen de la vida.

La naturaleza anoxigénica de la atmósfera e hidrósfera primitivas está firmemente apoyada por muchas otras evidencias:

#### 1. Astronómicas

- a) Siendo el hidrógeno el elemento más abundante en la nebulosa solar, podría esperarse que el oxígeno libre se combinara rápidamente con él. Lo mismo habría sucedido en la Tierra primitiva, aun en presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno.
- b) Los planetas externos, Júpiter por ejemplo, tienen atmósferas sin oxígeno y ricas en  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  y  $H_2O$ , si bien estos planetas se formaron de manera diferente a la Tierra, ya que son muy ricos en volátiles. De cualquier manera, la comparación podría valer para los primeros mi-

llones de años de la Tierra.

- c) Las atmósferas de Venus y Marte, que se formaron de manera similar a la Tierra, contienen sólo cantidades traza de oxígeno libre.
- d) La mayor parte de los constituyentes meteoríticos es-tán reducidos: el carbono se presenta como carbono elemental, carburos e hidrocarburos. El hierro es princi-palmente metálico o ferroso mientras que el fósforo aparece como fosfuros y no como fosfatos (Lemmon, 1970).

## 2. Termodinámicas

- a) Antes de la aparición de la fotosíntesis aerobia, la única fuente de oxígeno libre en la atmósfera primitiva era la fotodisociación ultravioleta del vapor de agua. Empero el oxígeno tendía a combinarse rápidamente con gases y rocas reducidos (Holland, 1962; Margulis et al., 1976).
- b) El oxígeno es un gas tan reactivo que si hoy desapare-cieran los fotosintetizadores aerobios es muy probable que todo el oxígeno atmosférico se combinara al paso del tiempo con la corteza terrestre.
- c) En presencia de oxígeno libre las vidas medias de los compuestos orgánicos sintetizados abióticamente habrían sido muy cortas y esto haría muy difícil concebir cómo pudieron acumularse en los océanos para formar la sopa primigenia.

### 3. Geoquímicas

- a) Entre los gases que expulsan hoy los volcanes no hay oxígeno.
- b) En las rocas sedimentarias más antiguas que  $2 \times 10^9$  años, los minerales están predominantemente en forma no oxidada, sugiriendo que si al depositarse estuvieron en equilibrio termodinámico con la atmósfera e hidrósfera, entonces éstas habrían carecido de cantidades importantes de oxígeno libre (Rutten, 1968, 1970, 1971; Kenyon y Steinman, 1969; Cloud, 1968, 1972, 1973, 1976). Por supuesto, hay quienes interpretan la evidencia geoquímica de una manera diferente y proponen un origen más temprano para la hidrósfera y atmósfera oxidantes (Dimroth y Kimberley, 1976).
- c) Parece ser que hasta hace unos  $2 \times 10^9$  años la hidrósfera y atmósfera comenzaron a ser considerablemente oxidantes, porque desde entonces se inició la depositación de sedimentos oxidados (ver Cloud, artículos citados).

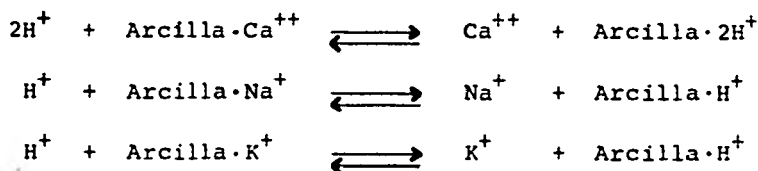
4. Biológicas: todos los organismos contemporáneos comparten rutas metabólicas anaerobias, consecuencia de que los ancestros comunes surgieron y evolucionaron en un medio en que el oxígeno libre no era un constituyente importante (Haldane, 1929).

Si bien no todas las cosas están completamente claras, en conjunto las evidencias citadas son convincentes.

La atmósfera primitiva habría sido inicialmente muy densa, conteniendo quizá también toda el agua de los océanos (Walker, 1978). Cuando descendieron las temperaturas superficiales, parte de los volátiles retornaron a la fase sólida y el agua se precipitó para formar los océanos primitivos. Sobre las características de éstos se sabe aún menos que de la atmósfera.

La química de los océanos contemporáneos se ha estudiado con cierto detalle, se conocen bien las concentraciones de los más importantes iones disueltos y se han propuesto modelos que explican la regulación de su pH (Bada y Miller, 1968; Miller y Orgel, 1974; Holland, 1978). La imagen que nos formamos de los océanos primitivos está fuertemente determinada por lo que sabemos de los actuales, cosa que sucede en menor grado con la atmósfera primigenia.

El pH promedio de los océanos oscila alrededor de 8.0 y se cree que es regulado por mecanismos de intercambio iónico en que participan diversas arcillas:



Por lo tanto, estos intercambios controlan también las concentraciones de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Mg}^{++}$  disueltos.

Parece ser que las características de los océanos han variado muy poco durante los últimos  $6 \times 10^8$  años (Holland, 1974,

1978), pero no se dispone de datos confiables sobre su historia previa. De acuerdo con el modelo de degasamiento propuesto por Walker (1977b, 1978), la atmósfera y la hidrósfera alcanzaron tempranamente una masa considerable. Esto es apoyado por evidencias que indican un volumen oceánico más o menos constante en los últimos  $2 \times 10^9$  años y por el hecho de que hace  $3.8 \times 10^9$  años se depositaban ya rocas sedimentarias, lo cual indicaría la existencia de océanos, atmósfera y corteza substanciales.

Por otro lado, se sugiere que quizá el ciclo hidrológico existía antes de hace  $4 \times 10^9$  años. En la Península del Labrador (Gneiss de Hebron, posiblemente más viejo que  $4 \times 10^9$  años) las rocas sedimentarias alteradas asociadas con granito preservan estratos laminados bien definidos o contienen guijarros redondeados, características que parecen indicar la presencia de cuerpos de agua estancada y depositación por medio de aguas en movimiento. Así, el ambiente acuoso necesario para el origen de la vida habría existido ya en ese momento, si no es que mucho antes (Durham, 1978).

Es verdad que no se sabe nada con certeza acerca de los océanos primigenios, que pueden llamarse con todo derecho la cuna de la vida. Sin embargo, parece muy probable que su pH promedio haya sido similar al de los actuales y que sus temperaturas superficiales promedio no fuesen muy altas. Si las aguas cubrían un área comparable a la actual, aunque la profundidad no fuese necesariamente la misma que hoy, existiría una cantidad enorme

de ambientes y microambientes diferentes que podrían haber jugado distintos papeles en la evolución química. Por esta razón, no debe extrañar que cuando un investigador afirma que sus experimentos son una "simulación adecuada" de las condiciones de la Tierra primitiva, lo dice tanto si utiliza temperaturas altas como si utiliza temperaturas bajas, si trabaja con pH ácido o alcalino, etc. Es necesario distinguir entre lo que serían las condiciones supuestamente más generalizadas (océanos alcalinos, temperaturas moderadas) y lo que serían las condiciones de sitios particulares (cerca de volcanes, de un depósito de elementos radioactivos, de las orillas de los océanos). Quizá carezca de sentido decir qué fue lo más importante, si lo general o lo particular, pues esta es una discusión vieja en la historia de las ciencias.

Knauth y Epstein (1976) han calculado mediante estudios de cocientes isotópicos una temperatura superficial promedio de 70°C para los océanos previos a hace  $3 \times 10^9$  años. Por el contrario, Miller y Orgel (1974) sugieren que las temperaturas de la hidrosfera deberían haber sido más bien bajas, porque así se incrementarían las vidas medias de los compuestos orgánicos disueltos, y proponen que una "sopa fría y concentrada" sería más favorable para la evolución química que una "sopa caliente y diluida" como planteó originalmente Haldane (1929).

Se halla tan lejos de ser resuelta la cuestión de en qué momento aparecieron los océanos, que no resulta del todo incompre

sible la proposición de Woese (1979) sobre la inexistencia de océanos antes de la aparición de la vida debido a las temperaturas superficiales demasiado altas, premisa que lo lleva a concluir que la vida surgió en la atmósfera y no en los océanos.

Seguramente, en el ambiente primigenio había, como en la actualidad, numerosas fuentes de energía libre (Tabla 6), cuya interacción con la atmósfera, hidrósfera y litósfera condujo a la síntesis de los monómeros de relevancia prebiótica: aminoácidos, purinas, pirimidinas, azúcares, ácidos carboxílicos, ácidos grasos, etc.

Tabla 6. Fuentes Actuales de Energía Promediadas Para Toda la Tierra\*

Fuente	Energía (cal cm <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup> )
Radiación Total del Sol	260 000
1. Radiación Altamente Ionizante	
Rayos Cósmicos	0.0015
Radioactividad	0.8
Viento Solar	0.2
2. Sofocamiento Térmico	
Volcanes	0.13
Ondas de Choque	0.1
3. Luz Ultravioleta	
3 000 Å°	3 400
2 500 Å°	563
2 000 Å°	41
1 500 Å°	1.7
4. Descargas Eléctricas	4

\* Tomada de Oró et al. (1977)



La importancia relativa de una fuente de energía libre en la síntesis abiótica estaría determinada por la combinación de su abundancia y su eficiencia en la formación de compuestos orgánicos (Miller et al., 1976; Oró et al., 1977; Hulett, 1969). Por ejemplo, aunque su abundancia era enorme, la luz visible no habría sido eficiente porque no la absorben los gases de la atmósfera primitiva.

La eficiencia de una fuente de energía es la resultante de dos procesos: qué proporción de reactantes se transforman en productos y, si una vez formados, estos últimos pueden escapar a la acción destructiva de esa u otras fuentes.

Sin duda, la luz ultravioleta fue la fuente más abundante de energía para la síntesis abiótica. Pero la mayoría de las reacciones fotoquímicas que provoca ocurrirían en la atmósfera superior y los productos formados podrían ser destruidos antes de que alcanzasen la protección de los océanos. En este mismo sentido, las descargas eléctricas parecen tener una ventaja, pues se producen muy cerca de la superficie de los océanos y los productos que se formaran podrían sobrevivir disolviéndose en ellos.

Los rayos cósmicos y el viento solar son fuentes menores de energía. Las reacciones de ionización provocadas por ambas se realizarían en la atmósfera superior, por lo que es concebible que aunasen a su poca abundancia una baja eficiencia.

Aunque su abundancia parece haber sido pequeña, es muy probable que la energía proveniente de los volcanes y de las ondas de choque haya jugado un papel importante, pues el calor ha permitido sintetizar compuestos que con otras fuentes no se obtienen (Fox y Dose, 1977) y las ondas de choque tienen una eficiencia muy alta en los experimentos (Bar-Nun et al., 1970; Bar-Nun y Tauber, 1972). El calor de los volcanes sería una fuente de carácter localizado, pero puede pensarse que si las temperaturas de los océanos eran de alrededor de 70°C, el calor podría haber sido muy importante en la formación de polímeros por evaporación de pequeños charcos de agua.

La energía ionizante proveniente de núclidos radioactivos se ha usado con éxito en muchos experimentos de simulación. No obstante, tradicionalmente se le ha considerado una fuente de energía no muy importante para la síntesis abiótica, porque la mayor parte de la energía liberada por los radioisótopos quedaría atrapada en las rocas de que éstos forman parte y tendría poca posibilidad de interactuar con los océanos y la atmósfera (Miller y Urey, 1959; Miller et al., 1976; Oró et al., 1977). Si bien esta objeción parece razonable, no es suficiente para negar la importancia de la energía ionizante en la evolución química. En el Capítulo II se discute con detalle lo concerniente a la energía ionizante y se dan argumentos que muestran la necesidad de reevaluar el papel insignificante que comúnmente se le ha asignado en la evolución química.

### Síntesis Abiótica de Monómeros y Polímeros Orgánicos

En las líneas siguientes se intenta dar una visión a vuelo de pájaro de los resultados y conclusiones generales de la intensa labor experimental realizada al respecto.

Para empezar, es evidente que los diversos compuestos orgánicos se formaron por la participación de múltiples fuentes de energía, mecanismos químicos y catalíticos, y microambientes. Suele dividirse la evolución química en dos procesos aparentemente separados en el tiempo: primero, síntesis de monómeros y, después, síntesis de polímeros. Esto está de acuerdo con la idea de que en el curso de la evolución aparecen estructuras cada vez más complejas, pero quizás esa división sea más una simplificación conceptual que una aproximación a la realidad. Es probable que ambas etapas hubieran ocurrido concomitantemente, formándose algunos monómeros por la hidrólisis de polímeros.

Casi siempre se forman en los experimentos sólo algunos de los compuestos que suponemos importantes para el origen de la vida: en un experimento en que se forman aminoácidos muy contadas ocasiones se forman también bases nitrogenadas. Aunque es una premisa muy aceptada que los compuestos indispensables hoy para la vida lo fueron también para su origen, de esto no se deriva necesariamente que en la sopa primigenia deberían haber existido todos los aminoácidos proteínicos y todas las bases nitrogenadas de los ácidos nucleicos. Desde el punto de vista teórico es igualmente aceptable la posibilidad de que algunos compuestos se

formaran en etapas posteriores de la evolución y que no hubiera existido en las aguas primitivas. Inversamente, el hecho de que en un experimento se forme una molécula determinada no implica necesariamente que ese compuesto haya existido en la Tierra primitiva.

Además de las moléculas sencillas que poseen los organismos, en los experimentos se producen muchas otras de carácter orgánico. Estas últimas han sido habitualmente relegadas a un segundo plano para centrar la atención en los monómeros y polímeros que constituyen hoy a los seres vivos. No es difícil comprender las razones de esta preferencia, pero podría revelarse como un error metodológico y conceptual: no son pocos los casos en que esas moléculas podrían transformarse, mediante reacciones sencillas concebibles en el ambiente prebiótico, en las biológicas. Un resultado interesante, que, sin embargo, no podemos generalizar, es que en muchos experimentos se producen mayores cantidades de los compuestos biológicos que de los no biológicos. Por supuesto, lo anterior no bastaría para comprender por qué los organismos tienen ciertos aminoácidos y no otros, ya que poseen tanto aminoácidos que se forman abundantemente la mayoría de las veces (glicina, alanina, ácido aspártico, etc.) como aminoácidos que se producen en cantidades pequeñísimas y en pocos experimentos (triptofano, arginina, lisina, histidina).

Con frecuencia, se olvida que los experimentos son sólo modelos cuyo grado de aproximación a las condiciones iniciales del

planeta depende de nuestros conocimientos imperfectos al respecto. Asimismo, se olvida que los experimentos no pueden develar todo, de hecho por sí solos no tienen un significado - muy grande. Dependen de una teoría bajo la cual se formulan e interpretan, si bien lo segundo no siempre ocurre, pues a veces se reduce el problema del origen de la vida a la evolución química y se pasa por alto que la teoría Oparin-Haldane plantea también una etapa de evolución protobiológica o prebiológica, durante la cual sistemas polimoleculares abiertos con separación difásica adquirieron gradualmente las características definitorias de los seres vivos.

Entre algunos investigadores parecería existir la creencia de que si se explica la formación de los bloques de construcción de los organismos, se explica al mismo tiempo el problema del origen de la vida. Pero los seres vivos no son sólo una estructura, sino también un proceso en movimiento, resultado de millones de años de evolución. Sería absurdo negar la importancia de entender cómo pudieron formarse los monómeros orgánicos, mas, en mi opinión, aunque se hubiese logrado la síntesis de todos ellos no aumentaría mucho nuestra comprensión del origen de la vida. Es un paso necesario, mas no todo el camino.

La plausibilidad o científicidad de un experimento que intente modelar las condiciones de la Tierra primitiva depende de cuáles sean los criterios que se adopten al juzgar. Podría pensarse que éstos se encuentran claramente establecidos, pero no

es así, excepto en cuanto al carácter anoxigénico de la atmósfera, la presencia de fuentes de energía y de océanos. Como quiera que sea, esto es algo muy general, no delimita cuáles fueron los procesos y microambientes más relevantes. Como podría esperarse, dada la naturaleza competitiva de la investigación científica, cada grupo de investigadores afirma que las condiciones experimentales que usa son la simulación más adecuada de la Tierra primitiva, al tiempo que ignora o descalifica el trabajo de otros grupos.

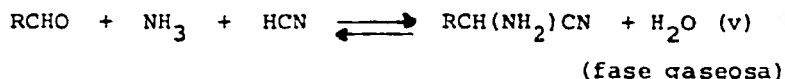
Diversas fuentes de energía produjeron en su interacción con el sistema atmósfera-hidrosfera-litósfera moléculas altamente reactivas, precursoras de los monómeros orgánicos (ver Tabla 2). En esos precursores queda almacenada en forma química la energía radiante, térmica, eléctrica, etc., lo que les da grandes potencialidades de reacción. Los precursores podrían haber reaccionado entre sí o con los gases de la atmósfera, ser destruidos por la energía en contacto con ellos o disolverse en los océanos. Según parece al formarse los precursores se forman también moléculas conocidas como agentes condensantes, algunas de las cuales pueden tener un papel dual: agentes condensantes y precursoras de monómeros. Entre los agentes condensantes de cuentan el cianoacetileno ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ), cianamida ( $\text{H}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ ), cianógeno ( $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ), dicianamida ( $\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}-\text{C}\equiv\text{N}$ ). Veremos más adelante cuál podría haber sido su importancia en la evolución química.

Aunque en la mayoría de los experimentos se ha estudiado principalmente el efecto de las fuentes de energía en los gases primitivos, debe señalarse que con seguridad los océanos y la corteza participaron en la misma medida en la síntesis de monómeros. Es muy difícil concebir cómo podrían haberse formado en la atmósfera moléculas como los aminoácidos y bases nitrogenadas. Ciertamente que en experimentos de irradiación de atmósferas se ha logrado la síntesis de aminoácidos (ver Fox y Dose, 1977), pero no hay que olvidar que las paredes de los dispositivos de simulación proporcionan una superficie sólida y potencialmente catalítica.

La síntesis abiótica de los aminoácidos ha recibido más atención que la de otros compuestos. Se ha sintetizado la mayoría de los aminoácidos proteínicos y varios no proteínicos. Son las únicas moléculas cuya síntesis se ha logrado con todas las fuentes de energía libre, diversas mezclas anóxicas de gases y soluciones acuosas con catalizadores minerales. Los rendimientos, expresados en por ciento de reactantes transformados en productos, varían mucho, pero suelen ser bajos (desde menos de 1% hasta 5%) como en todos los experimentos de simulación. Los aminoácidos que se forman en mayor abundancia son los más sencillos y más estables; glicina, alanina, leucina, isoleucina, valina, ácido aspártico, ácido glutámico. No es indispensable que todos los aminoácidos se produzcan directamente a partir de sus precursores gaseosos, ya que algunos podrían surgir de aminoácidos más sencillos (Miller y Orgel, 1974).

En todos los casos en que se forman moléculas asimétricas, digamos aminoácidos y azúcares, se encuentran mezclas racémicas: 50% de la forma L y 50% de la forma D. Sin embargo, en los seres vivos hay sólo aminoácidos L en las proteínas, en el metabolismo se usa sólo D-glucosa y en los ácidos nucleicos sólo D-ribosa y D-desoxiribosa. Más abajo volveremos al problema del origen de la actividad óptica que sigue siendo uno de los más difíciles de comprender.

Un resultado interesante es que los  $\alpha$ -aminoácidos, todos los proteínicos son de este tipo, se producen siempre en mayores cantidades que otros. Miller (1957) explicó esto mediante una síntesis de Strecker:



En muy pocos experimentos se ha estudiado el papel de la luz visible en la síntesis abiótica. Si bien la mayoría de los gases atmosféricos no la absorben, Bahadur (1954) expuso por largo tiempo a la luz solar una solución acuosa de formaldehído con varias sales inorgánicas, como nitrato de potasio y cloruro de hierro. Entre los productos se encontraron ácido aspártico, serina y lisina. Independientemente de las críticas que se han hecho al experimento (ver Fox y Dose, 1977), es una línea de investigación que merece profundizarse por utilizar la



fuerza de energía más abundante en la Tierra primitiva.

La síntesis de adenina es posible poniendo a reflujo soluciones de HCN (1-10 M) en amoníaco acuoso por uno o varios días. Uno de los productos más abundantes es un polímero insoluble cuya estructura se desconoce y que al ser hidrolizado libera aminoácidos. El producto monomérico más importante es la adenina, que presumiblemente se forma por la pentamerización del HCN (Oró, 1961). Empero, esta síntesis, que es sin duda la más conocida y aceptada de la adenina, plantea muchos problemas. Por más que se diga realizada bajo condiciones de la Tierra primitiva, es muy difícil que pudieran alcanzarse concentraciones tan altas de HCN, que además es más volátil que el agua, por lo que se escaparía rápidamente de la solución al llevarse a temperaturas como las experimentales, si no fuera porque el experimento se realiza con un recipiente cerrado y usando la sal de amonio del HCN. Cuando las concentraciones son menores a 0.01 M, el HCN se hidroliza para dar ácido fórmico o se amonoliza para dar formamida, es decir, no ocurre la pentamerización. Ni el pH ni la temperatura parecen ser obstáculos insalvables para la pentamerización del HCN bajo posibles condiciones primigenias, pues la reacción se realiza en pH 7-10 y a temperaturas de -20 a 100°C. La dificultad mayor es la concentración de HCN. Quizá podrían haberse alcanzado concentraciones más altas que 0.01 M por medio del congelamiento eutéctico en lugares fríos del planeta en que buena parte del agua

estaría como hielo (Miller y Orgel, 1974). Por otro lado, la guanina puede formarse por la reacción del tetrámero del HCN (diaminomaleonitrilo) con el cianógeno.

Al irradiar con luz ultravioleta una solución diluida de HCN, se obtienen pequeñas cantidades de adenina y guanina (Ponnamperuma, 1965). Otra síntesis abiótica de adenina consiste en irradiar con rayos  $\beta$  una atmósfera de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2$  (Ponnamperuma et al., 1963). Mientras menor sea la cantidad de  $\text{H}_2$  más alto es el rendimiento de adenina, porque la formación de ésta requiere de enlaces insaturados que en presencia de grandes cantidades de  $\text{H}_2$  no pueden formarse. Así, se ha planteado que la formación de compuestos orgánicos insaturados habría necesitado de la existencia de una atmósfera con pequeñas cantidades de hidrógeno.

Fox y Harada (1961) lograron la síntesis de uracilo calentando ácido málico y urea durante 15-20 minutos a 100-140°C en presencia de ácido polifosfórico. La síntesis del ácido málico la habían obtenido en 1953 Garrison et al. (ver Tabla 9) y la de la urea era conocida desde el siglo XIX. Pero la presencia de ácido polifosfórico en los mares primitivos es casi imposible de concebir, porque los fosfatos formarían con el calcio sales insolubles que se precipitarían (Miller y Orgel, 1974). El ácido polifosfórico proporciona un medio muy ácido que seguramente no existió en la Tierra primitiva o era muy poco común.

La condensación del cianoacetileno con urea o cianuro pro

duce citosina, que por deaminación podría dar uracilo (Sánchez et al., 1966). La evaporación de soluciones de  $\beta$ -alanina y urea en presencia de arcillas seguida de calentamiento ligero produce un intermediario cuya irradiación ultravioleta en presencia de arcillas y vapor de agua conduce a la síntesis de uracilo. Al agregar acetato al sistema se produce timina (Schwartz y Chittenden, 1978) El calentamiento de soluciones acuosas diluidas de amoníaco, uracilo, formaldehído e hidrazina produce también timina (Stephen-Sherwood et al., 1971). Una síntesis de timina similar a la anterior se obtiene mediante la reacción de uracilo, formaldehído y ácido fórmico en soluciones acuosas diluidas calentadas a 100-140°C (Chada et al., 1978). Subbaraman et al. (1980) sintetizaron uracilo mediante la reacción de urea con el ácido dicarboxílico producido al hidrolizar el dicianoacetileno. En suma, se ha logrado una gran cantidad de diversas síntesis de las bases nitrogenadas, que hacen concebible su formación en diversos microambientes presumiblemente prebióticos.

Azúcares sencillos como las pentosas y hexosas se obtienen por condensación de formaldehído y acetaldehído en solución acuosa alcalina en presencia de catalizadores como el hidróxido de sodio. Ponnampuruma (1965) dice haber obtenido ribosa y desoxiribosa mediante la irradiación con electrones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . La irradiación ultravioleta o  $\gamma$  de formaldehído en solución acuosa produce ribosa, desoxiribosa y otros azúcares (Ponnampuruma, 1965). El calentamiento de soluciones acuosas de gliceraldehído y acetaldehído produce desoxiribosa (Oró y Cox, 1962). Al ebullición de soluciones acuosas de formaldehído sobre  $\text{CaO}$

linita, tratando de simular las condiciones de aguas termales primitivas, se obtienen varias triosas, tetrasas, pentosas y hexosas (Gabel y Ponnamperuma, 1967). Como antes señalé, los experimentos en que se calientan soluciones acuosas de compuestos más volátiles que el agua tienen el inconveniente de que se realizan en recipientes cerrados. Sin embargo, podríamos pensar que en la Tierra primitiva habrían ocurrido síntesis similares, aunque mucho más lentamente, gracias a los ciclos de deshidratación-rehidratación que se realizarían en las orillas de los océanos.

La síntesis abiótica de ácidos grasos se ha logrado en varios experimentos (Miller, 1955; Allen y Ponnamperuma, 1967). Más recientemente, Leach et al. (1978) sintetizaron ácidos grasos lineales de  $C_6$  a  $C_{18}$  mediante reacciones Fischer-Tropsch, que requieren de  $CO$  y  $H_2$ , temperaturas de  $300-400^\circ C$  y catalizadores metálicos. En el ambiente primigenio, estas reacciones podrían haberse dado en los alrededores de volcanes. Los ácidos grasos fueron seguramente fundamentales para el origen de la vida, pues son necesarios en la síntesis de lípidos.

En el Capítulo III se revisa con cierto detalle la síntesis abiótica de ácidos di y tricarbónicos, como un antecedente del trabajo experimental que realicé.

A pesar de la enorme variedad de enfoques experimentales y/o teóricos de que ha sido objeto, el problema del origen de la quiralidad molecular es todavía un enigma por descifrar. Se

ha propuesto que en el ambiente primigenio existían factores asimétricos que llevarían a la síntesis o permanencia preferencial de uno de los enantiómeros, por ejemplo aminoácidos L en lugar de aminoácidos D (Bonner, 1972; Keszthelyi, 1977), por lo que, según este punto de vista, la existencia de moléculas ópticamente activas sería un prerrequisito para el origen subsecuente de la vida. Sin embargo, aunque se hubiese formado - preferentemente uno de los dos enantiómeros, posibilidad contraria a los resultados experimentales, la racemización es muy rápida en la escala geológica del tiempo y haría que desapareciese la supuesta asimetría molecular inicial. Otro punto de vista (Wald, 1957) sugiere que fue en la etapa de formación de polipéptidos y polinucleótidos cuando se sintetizaron, a partir de una mezcla racémica, polímeros predominantemente con un solo enantiómero, ya que tendrían una velocidad de formación mayor y serían más estables estructuralmente que los constituidos por ambos enantiómeros. Entonces, podrían haberse formado tanto polipéptidos con aminoácidos L como con aminoácidos D, y probablemente la selección de uno de ellos se produjo durante la evolución protobiológica y/o biológica (Oparin y Gladilin, 1980).

Los procesos de evolución química requirieron de la síntesis masiva de compuestos orgánicos, de que estos fueran estables por largos periodos de tiempo y que se concentraran de alguna manera para formar polímeros.

Los aminoácidos, bases nitrogenadas y ácidos carboxílicos

son bastante estables en solución acuosa a temperatura moderada. En cambio, los azúcares son muy inestables, pero podrían haber estado en forma combinada. Los monómeros que se depositaran como sólidos en las orillas de los océanos serían todavía más estables. Por otra parte, lo que importa es el balance entre la tasa de descomposición y la tasa de síntesis: si bien muchos compuestos se desintegraban, también se resintetizaban constantemente (Miller y Orgel, 1974).

La formación de polímeros se efectuó probablemente en las orillas de los océanos, lugares en que se habrían alcanzado concentraciones suficientemente altas de monómeros, más que aguas adentro.

La concentración de monómeros orgánicos ocurriría en diferentes microambientes y tiempos. Dado que todos los monómeros de relevancia prebiótica son menos volátiles que el agua, la forma más sencilla de concentrarlos es la evaporación de pequeños depósitos de este líquido. Si en algunas regiones los océanos tuvieron una temperatura del orden de 70°C resulta claro como podrían haberse producido soluciones concentradas de moléculas orgánicas en las orillas de los mares. Los ciclos de deshidratación-rehidratación pudieron haber contribuido también de manera importante. Como se verá más adelante, en muchos experimentos de polimerización se utilizan temperaturas cercanas a los 70°C.

El congelamiento de soluciones acuosas, concebible en o-

tras zonas de los océanos o durante épocas frías, es igualmente un mecanismo eficiente de concentración, ya que al iniciarse el congelamiento permanecen en solución los compuestos que no entran en la red cristalina del hielo. Quizá fue así como se alcanzaron concentraciones suficientemente altas de precursores como HCN,  $H_2CO$  y  $HC\equiv C-C\equiv N$ , que al ser más volátiles que el agua no serían concentrados por evaporación. Mediante congelamiento también podrían concentrarse aminoácidos, bases nitrogenadas, etc. Se han estudiado pocas reacciones de polimerización a baja temperatura; si bien se disminuye la tasa de reacción, se aumenta la vida media de las moléculas (Miller y Orgel, 1974).

En 1949 Bernal propuso que las arcillas podrían haber sido importantes en la concentración, debido a su amplia distribución en las orillas de los océanos y en agua dulce y a su alta afinidad por los compuestos orgánicos. Shimoyama y Ponnamperna (1980) recogen este planteamiento y sugieren que las arcillas podrían haber desempeñado las siguientes funciones en diferentes etapas de la evolución química:

- a) Efectos catalíticos en la síntesis de monómeros a partir de los gases atmosféricos.
- b) Concentración de monómeros por adsorción.
- c) Orientación específica de monómeros en la superficie de la arcilla para dar origen a una secuencia particular de

monómeros.

- d) Adsorción preferencial de ciertos compuestos orgánicos.
- e) Acción catalítica en la condensación de monómeros para dar polímeros de importancia prebiótica.
- f) Protección de los compuestos orgánicos adsorbidos -monómeros y polímeros- contra la acción destructiva de la luz ultravioleta y otras fuentes de energía.

Empero, no está del todo claro si las arcillas jugaron en la evolución química efectivamente todos estos papeles ( para una revisión crítica ver Rao et al., 1980).

Se ha estudiado también la adsorción de moléculas orgánicas en rocas ígneas (Otroshchenko y Vasilyeva, 1977). En este caso, la adsorción podría haber estado unida a una polimerización térmica en la vecindad de un volcán.

El tamaño, complejidad estructural y funcional de las macromoléculas biológicas son resultado de la evolución de los organismos durante más de  $3.5 \times 10^9$  años. Por esta razón, al referirse a los polímeros u oligómeros sintetizados abióticamente es más correcto llamarlos polipéptidos que proteínas y polinucleótidos que ácidos nucleicos (Oparin, 1971, 1972). Las homologías intra e interproteínicas en la secuencia primaria son evidencias de que el material genético se duplicó en el curso de la evolución, por lo cual es válido pensar que las primeras proteínas y ácidos nucleicos eran mucho más pe-



queños que los actuales. En consecuencia, los polipéptidos y polinucleótidos de origen abiótico podrían haber sido relativamente pequeños.

La posición más aceptada y apoyada por evidencias experimentales es que la formación de polipéptidos requiere de la presencia de aminoácidos. No obstante, Akabori (1959) sugirió que a partir de los precursores de aminoácidos, por ejemplo aminoacetonitrilo, podrían sintetizarse directamente, sin pasar por aminoácidos, polipéptidos. Pero no hay ninguna comprobación relevante prebióticamente, aunque se replanteó hace poco esa posibilidad (Morimoto et al., 1978).

En muchos experimentos se encuentran polímeros que son presumiblemente resultado de la condensación de HCN o de otros precursores, pero no se conoce la estructura de estos polímeros y no parecen tener enlaces peptídicos. Sin embargo, cuando se hacen pasar rayos  $\gamma$  a través de una solución acuosa de un compuesto con el grupo CN (HCN, KCN,  $\text{NH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , etc.) se producen polímeros cuyos enlaces tienen propiedades semejantes a las del enlace peptídico y de cuya hidrólisis se obtienen varios aminoácidos proteínicos y no proteínicos (Draganic et al., 1977a, 1977b, 1977c; Draganic y Draganic, 1980; Draganic et al., 1980).

La síntesis de polímeros a partir de monómeros necesita de la pérdida de moléculas de agua, por lo que estas reacciones no se realizan comúnmente en medio acuoso, que favorece más bien la despolimerización. Desde el punto de vista del número de mo-

lécúlas de agua que deben perderse y de los diversos átomos en que puede establecerse un enlace de condensación, es más sencilla la formación de polipéptidos que de polinucleótidos. Para formar un dipéptido entre  $\alpha$ -aminoácidos no ácidos o básicos se pierde una molécula de agua y hay una posibilidad de enlace. En contraste, para formar un dinucleótido deben unirse antes azúcar, base y fosfato para dar un nucleótido, se pierden tres moléculas de agua y son muchas las posibilidades de enlace. La unión de dos nucleótidos implica la pérdida de otra molécula de agua y existen varios sitios de enlace. Estas consideraciones tan burdas podrían ayudar a entender por qué ha sido hasta ahora más exitosa la síntesis de polipéptidos que de polinucleótidos.

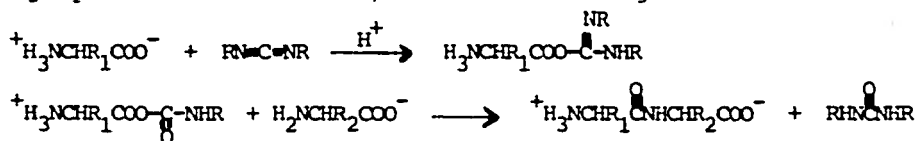
La energía libre para formar un enlace de condensación habría sido proporcionada por la radiación, calor, monómeros activados, agentes condensantes, polifosfatos, etc. No existe consenso en cuanto a cuál o cuáles de estas formas de energía serían las más importantes en la polimerización primigenia.

Si una mezcla anhidra de aminoácidos, con al menos una pequeña porción de aminoácidos ácidos y/o básicos, se lleva a temperaturas de 120-200° C se forman polipéptidos térmicos (Miller y Orgel, 1974) o proteinoides, como los llaman quienes realizan estos experimentos (Fox y Dose, 1977). Para la temperatura de 120°C se usa típicamente una semana de calentamiento y 6-10 horas para 170-180°C. Estos polímeros tienen un peso molecular de

10 000 o más, son ramificados, tienen enlaces normales  $\alpha$ - $\alpha$  como también otros enlaces que no se hallan en las proteínas,  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\alpha$ - $\gamma$  y  $\alpha$ - $\epsilon$ . Se han objetado como polímeros de relevancia prebiótica por sus diferencias estructurales con las proteínas y por las altas temperaturas a las que se forman (Miller y Orgel, 1974). Sin embargo, la última crítica se viene abajo porque se han preparado polipéptidos térmicos manteniendo la mezcla anhidra a 65-85°C durante varias semanas (Fox y Dose, 1977); este intervalo de temperaturas es aceptado ampliamente como una simulación adecuada de la Tierra primitiva. Este mecanismo de polimerización es muy eficiente porque el agua liberada al unirse los monómeros se escapa del sistema por evaporación.

Cuando se disuelven monómeros activados como los aminoaciladenilatos en agua con partículas finas de arcilla se forman polipéptidos de hasta 56 aminoácidos (Paecht-Horowitz et al., 1970; Paecht-Horowitz, 1974, 1978). Esta síntesis es muy interesante pues da rendimientos altos y se realiza en condiciones acuosas, si bien la adsorción de los aminoaciladenilatos en las arcillas podría hacer que las reacciones se efectuara en un medio muy distinto al de una solución acuosa. Pero no se ha logrado la síntesis prebiótica de los aminoaciladenilatos, y aminoácidos sin substituir no se polimerizan en sistemas acuosos con arcillas a temperatura de 90°C (Flegmann y Scholefield, 1978). La polimerización de aminoaciladenilatos se realiza incluso en ausencia de arcillas, aunque el mecanismo químico es diferente y la eficiencia es más baja (Rao et al., 1980).

Es posible que en la polimerización los agentes condensantes hayan jugado dos papeles: retener químicamente el agua liberada al unirse dos monómeros y al hidrolizarse liberar la energía que hace posible esa unión. La polimerización mediante agentes condensantes debe realizarse en condiciones anhidras, de lo contrario estas moléculas insaturadas reaccionan con el solvente y se pierde la energía que liberan (Hulshof y Ponnamparuma, 1976; Ponnamparuma, 1978). Un agente condensante, por ejemplo una carbodiimida, actuaría como sigue:



Si la reacción se efectuara en medio líquido el agente condensante añadiría moléculas del solvente, en vez de atrapar el agua liberada en la reacción de condensación.

Al evaporar soluciones acuosas de aminoácidos y cianamida y calentarlas luego a 70°C durante un día, se forman oligopéptidos de hasta cinco unidades (Nooner et al., 1977). Bajo las mismas condiciones se sintetizan oligonucleótidos de hasta ocho unidades a partir de nucleótidos-5'-trifosfatados. Se forman principalmente enlaces fosfodiéster 3'-5' como los que hay en los ácidos nucleicos, pero también 2'-5' y otros inexistentes en el ADN y ARN (Sherwood et al., 1977). Se ha logrado la síntesis simultánea de oligopéptidos y oligonucleótidos en mezclas anhidras a 70°C de aminoácidos, nucleótidos, imidazol y magnesio (Weber et al., 1977). Este modelo apunta hacia la posibilidad de que en la Tierra primitiva se realizara conjuntamente la condensación de diferentes monómeros, con la ventaja de que po -

drían interactuar diversos polímeros en un espacio restringido.

En la síntesis de polinucleótidos y otros compuestos con fósforo existe, entre otras, la incertidumbre de cuál habría sido la forma química de este elemento en los océanos. Es probable que los fosfatos solubles fueran poco abundantes, porque forman con el calcio sales insolubles que se precipitan. Sin embargo, hay varios mecanismos para solubilizar los fosfatos en las aguas primigenias (Schwartz, 1972; Griffith et al., 1977)

Sujetando a temperaturas de 62-85°C por unas horas mezclas anhidras de palmitato de amonio, cianamida y/o imidazol, glicerol o glicerosfato, se obtienen mono, di y tripalmitoilglicéridos, ácido lisofosfatídico y ácido fosfatídico. Ensayos de degradación enzimática demostraron que una parte de estos productos eran los fosfoglicéridos que se presentan naturalmente en los organismos (Oró et al., 1978). Otra síntesis abiótica de lípidos sencillos, de más bajo rendimiento, se logra calentando a 65°C durante una semana glicerol, ácido dodecanoico y fosfato (Hargreaves et al., 1977; Hargreaves y Deamer, 1978). Los lípidos fueron probablemente las macromoléculas prebiológicas que se formaron más fácilmente, incluso se ha planteado la idea de que se habrían acumulado antes que polipéptidos y polinucleótidos (Hargreaves y Deamer, 1978).

Las diferentes formas de polimerización podrían haber ocurrido de manera combinada: la adsorción en arcillas habría estado acompañada de temperaturas del orden de 70°C, agentes condensantes, etc. En términos generales, cada forma de polimerización es aplicable a cualquier tipo de monómeros.

Los oligonucleótidos tienen generalmente sólo unas cuantas unidades

(2-12), pero su tamaño podría haberse incrementado como resultado de ciclos de deshidratación-rehidratación que ocurrían en las costas de los mares, fenómeno que se ha simulado exitosamente en el laboratorio (Odom et al., 1979).

Los polímeros serían luego arrastrados por el agua e interactuarían para formar sistemas de mayor complejidad.

#### Evolución Prebiológica y el Origen de los Primeros Eubiontes: Evolución con Descendencia y Adaptación

El desarrollo reciente de la termodinámica del no equilibrio ha conducido a la conclusión de que el surgimiento de sistemas ordenados a partir de polímeros dispersos en los mares constituye un proceso evolutivo normal y esperable, compatible totalmente con la termodinámica clásica. El estudio de los sistemas abiertos ha mostrado que sólo en este tipo de entidades puede darse una sucesión de inestabilidades y fluctuaciones que conduzcan durante la evolución a un estado ordenado estacionario, caracterizado por la presencia de un código genético primitivo (Eigen, 1971; Eigen y Schuster, 1979). El concepto de estructura disipativa es fundamental en la comprensión de cómo pudieron formarse en la sopa primigenia estructuras cada vez más ordenadas a partir de los polímeros disueltos. La disminución de entropía que se observa en la evolución química y protobiológica estuvo asociada al gasto de energía libre y, en consecuencia al aumento de entropía en los alrededores del sistema (Nicolis y Prigogine, 1977).

El concepto de sopa primitiva se ha cuestionado en varias ocasiones, porque si los océanos primitivos tuvieron un volumen semejante al actual, la dilución habría sido tan grande que imposibilitaría la interacción entre las moléculas. Se prefiere actualmente pensar en pequeñas charcas de agua en las costas, en donde las concentraciones de monómeros y polímeros habrían sido suficientemente altas, y posiblemente también estables, para que se forma

ran microsistemas multimoleculares abiertos termodinámicamente y con separación de fase.

La aparición de estos sistemas define una nueva etapa en los procesos que precedieron la aparición de la vida; la evolución protobiológica o prebiológica, en que evolucionan sistemas individuales no polímeros aislados. Estos sistemas son importantes por tres razones:

- a) Se comportan como individuos no mezclados con sus alrededores, pues poseen un límite dentro del cual se hallan los componentes del sistema.
- b) Existen diferencias entre los sistemas y, en consecuencia, podría producirse una selección natural, en el sentido darwinista original, muy primitiva que llevara gradualmente en el curso de millones de años al surgimiento de los primeros eubiontes o primeros seres vivos.
- c) Gracias a que son sistemas abiertos termodinámicamente conservan baja su entropía y tienen la posibilidad de alcanzar en el curso evolutivo un estado estacionario, a partir del cual el sistema posee un mecanismo de autoconservación y autoperpetuación.

La aparición de un código genético primitivo, de un protometabolismo, de funciones específicas en las macromoléculas, de mecanismos de introducción de compuestos orgánicos de la sopa primigenia al seno del sistema y, en una palabra, de la adaptabilidad del todo y de las partes a condiciones dadas de existencia, estuvieron necesariamente asociados a la evolución gradual de microsistemas abiertos. Al existir individualidad y variabilidad se establecen las dos condiciones mínimas para la operación de un proceso de selección natural prebiológica.

Los microsistemas polimoleculares abiertos presentan una serie de ventajas evolutivas sobre los polímeros aislados que existían en la sopa primigenia (ver todas las publicaciones de Oparin; Fox, 1976; StoECKENIUS, 1978):

- a) Protegían físicamente el material orgánico.
- b) En el interior del sistema podían alcanzarse concentraciones de material orgánico cinéticamente favorables y, al haber mayor proximidad entre las moléculas, podía iniciarse el desarrollo de las reacciones sencillas que antecedieron al metabolismo.
- c) Podía haber una "reproducción" o división del sistema causada inicialmente por factores físicos y químicos, como el rompimiento de las olas, la tensión superficial, etc.
- d) Se producía una "selección adaptativa" muy primitiva de las variantes individuales.
- e) En el seno del sistema se dieron las relaciones espaciales necesarias para que evolucionasen las interacciones de codificación entre ácidos nucleicos y proteínas.
- f) La existencia de un límite definido hacía posible la formación y mantenimiento de gradientes iónicos, que podrían haber sido importantes en el transporte primitivo de compuestos orgánicos.

A mi juicio, la preparación de modelos de microsistemas en el laboratorio podría tener dos propósitos: por un lado, tratar de establecer qué tipo de microsistemas pudieron formarse en la Tierra primitiva y, por otro, comprender la naturaleza de los fenómenos que ocurrieron en la evolu



ción prebiológica.

Se ha propuesto una amplia variedad de modelos de sistemas precelulares: coacervados (ver las diferentes publicaciones de Oparin), microesférulas (Fox, 1976; Fox y Dose, 1977), microvesículas lipídicas (Oró et al., 1978; Hargreaves y Deamer, 1978; Deamer y Oró, 1980), etc. Trataré brevemente los tres mencionados, que me parecen los más relevantes en el contexto del origen de la vida.

Si una solución de proteínoides se calienta y luego se deja enfriar, se forman pequeños microsistemas en grandes cantidades, llamados microesférulas. Su semejanza en forma y tamaño a células procariontes, el hecho de que son osmóticamente activas, que pueden dividirse por "gemación" o "fisión" al adicionar de la solución acuosa más polímeros y aumentar su tamaño, que se preparan con polímeros sintetizados bajo condiciones prebióticas, que se comportan como sistemas abiertos, conduce a Fox a afirmar que las microesférulas son el único modelo cuya formación es relevante para el origen de la vida. Una primera crítica que puede hacerse al planteamiento de Fox es que su idea de que en la Tierra primitiva se siguió la secuencia

aminoácidos  $\longrightarrow$  proteínoides  $\longrightarrow$  protocélulas

es demasiado lineal y casi automática e inevitable, incluso se ha dicho que no es un planteamiento evolutivo porque se concibe como posible en unos cuantos días, si no es que en horas (Keosian, 1978). Las propiedades de las microesférulas no son las propiedades de una microesférula cualquiera, sino la

suma de las propiedades de microesférulas formadas con distintos proteínoides y bajo diversas condiciones experimentales (pH, temperatura, iones disueltos, etc.). Como modelos de sistemas precelulares, las microesférulas tienen el inconveniente de que parecen ser coágulos sólidos con poca agua interna (Hargreaves y Deamer, 1978; Deamer y Oró, 1980), que su estabilidad es sorprendente, permanecen incólumes al ultracentrifugarse y seccionarse para observarlas al microscopio electrónico, y que no parecen existir diferencias importantes entre diversas microesférulas, hay poca variabilidad. Por otra parte, Fox concibe sus microsistemas no sólo como un modelo, sino incluso como la reproducción de los procesos de evolución prebiológica. De cualquier manera, no puede negarse el interés de estos microsistemas. Cuando se les sujeta a ciclos de deshidratación-rehidratación aumenta su complejidad interna y se transforman en sistemas semejantes a los coacervados (Smith y Bellware, 1966).

La formación de vesículas lipoprotéicas como modelos de las biomembranas actuales, es una práctica común desde hace varias décadas. Pero sólo recientemente se ha iniciado el estudio del origen de las biomembranas (Shah, 1972; Oparin et al., 1972; Deborin y Sorokina, 1974). La síntesis de fosfolípidos sencillos en condiciones prebióticas y la formación de vesículas lipídicas utilizando estos polímeros es un paso importante en la comprensión del origen de las primeras membranas (Oró et al., 1978; Hargreaves y Deamer, 1978; Deamer y Oró, 1980).

Las características fundamentales de las membranas protocelulares más sencillas podrían haber sido:

- a) Autoensamblaje de moléculas anfifílicas para lograr un estado termodinámicamente estable a partir de una variedad de condiciones iniciales.
- b) Formación de vesículas internas con grandes compartimentos acuosos.
- c) Permeabilidad selectiva al agua, pequeños iones y pequeñas moléculas orgánicas, lo cual haría posible la evolución de sistemas metabólicos simples que utilizaran tales compuestos.
- d) Cierta elasticidad, fluidez y capacidad de reparar espontáneamente las rupturas, debido al carácter anfipático de las moléculas que constituyen el límite del sistema.

Se ha mostrado que estas características se encuentran incluso en microvesículas formadas con lípidos de origen abiótico (Hargreaves y Deamer, 1978). Es evidente la importancia de estos sistemas, por su similitud con el límite de las células contemporáneas, pero su estudio apenas se inicia.

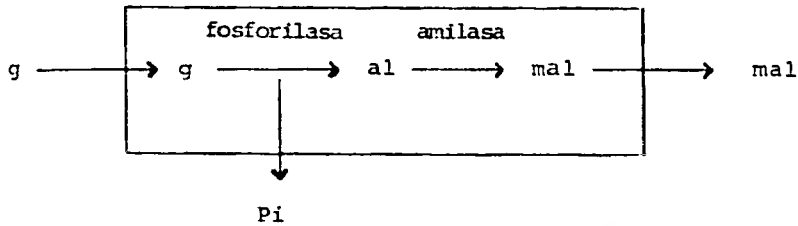
Dado que bajo condiciones muy similares se forman oligopéptidos, oligonucleótidos y fosfolípidos (ver pp. 56 - 58), cuando la mezcla anhidra de estos polímeros fuese anegada por el agua, podrían formarse microvesículas lipídicas que contuviesen oligopéptidos, oligonucleótidos, monómeros y sales di-

sueltas: he aquí un modelo cuya formación en el laboratorio, de ser demostrada, constituiría un avance importante en los estudios sobre el origen de la vida (Deamer y Oró, 1980).

Los coacervados que Oparin prepara en el laboratorio usando proteínas, ácidos nucleicos y otras macromoléculas biológicas, deben entenderse, a diferencia de las microesférulas de Fox, sólo como modelos de los microsistemas y de los procesos que ocurrieron en la evolución protobiológica.

El estudio de los coacervados ha permitido comprender los fenómenos que ocurren en los sistemas abiertos y simular de manera simplificada lo que habría sido la protoselección natural. Los coacervados se forman también cuando se utilizan polímeros sintetizados abióticamente, con una estructura inespecífica y carentes de funciones.

Los coacervados son los únicos modelos, hasta donde sé, en los que se ha demostrado que pueden estabilizarse si al formarlos se introduce un catalizador enzimático que los convierte en sistemas abiertos, es decir, cuando el intercambio de materia con el medio es eficiente los coacervados mantienen un mayor orden. Su estabilidad no se debe, como en el caso de las microesférulas, a que sean sistemas estáticos, sino, por el contrario, a su estado dinámico. Como ejemplo de los intercambios que se modelan en los coacervados consideremos el siguiente:



g= glucosa-1-fosfato

Pi= fosfato inorgánico

al= almidón

mal= maltosa

Cuando se dice que estos microsistemas no son un modelo adecuado porque utilizan macromoléculas biológicas, se demuestra que no se comprende cuál es la utilidad de un modelo: su función fundamental es entender un fenómeno determinado, no reproducir todas sus características.

Si un proceso catalítico es suficientemente intenso, el sistema alcanza un estado de no equilibrio y desarrolla, como resultado de las fluctuaciones, estructuras disipativas, cuya formación está acompañada de un decremento en entropía y de la aparición de una estabilidad dinámica. Es improbable que en una solución molecular homogénea pudieran evolucionar estructuras disipativas estables, éstas deberían haber estado asociadas más bien a la formación de sistemas con separación de fase (Oparin y Gladilin, 1980)

Los coacervados que se forman a partir de una misma solución coloidal de biopolímeros no son iguales. Algunos incorporarán una mayor cantidad de

catalizador o diferentes biopolímeros, y entonces existirán ca racterísticas individuales que los distinguan de otros sistemas en tamaño, forma y composición. En varias publicaciones, Oparin ha mostrado cómo algunos sistemas "crecen" más rápido y se "dividen", mientras que otros no crecen o aun se desintegran. Es una demostración sencilla, pero esclarecedora de lo que podría haber sido la protoselección natural.

Oparin (1971, 1978, 1979) propuso el siguiente esquema pa ra la evolución química y prebiológica:

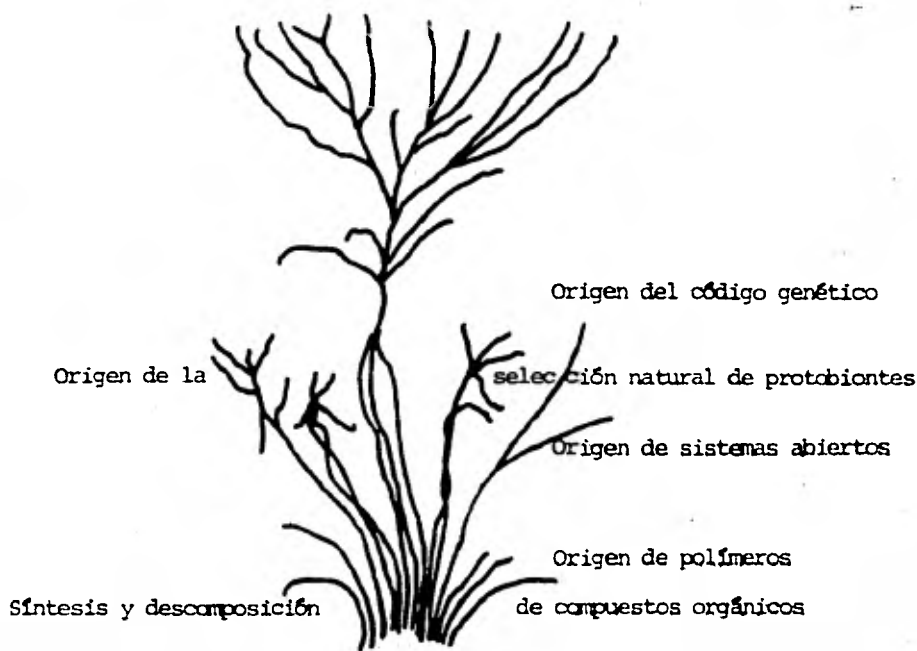


Figura 1. Esquema de la Evolución Prebiótica

El esquema es fundamental para la comprensión de cómo explica Oparin el origen de la vida, y difiere radicalmente de los esquemas lineales que proponen otros autores (Calvin, 1975; Kenyon, 1974; Fox y Dose, 1977).

El origen de la vida no fue resultado de procesos que formaran una cadena única e indisoluble de eventos, se formó una gran variedad de moléculas orgánicas, de sistemas abiertos, hubo retrocesos e "intentos fallidos" en el curso de la evolución prebiológica (Oparin, 1974). No todos los sistemas precelulares son predecesores de los seres vivos, algunos constituyeron líneas evolutivas terminales, porque fueron desplazados en el curso de la evolución protobiológica.

En la sopa primigenia no había ningún orden en la secuencia de reacciones, no había polipéptidos con una alta capacidad catalítica ni polinucleótidos que se autoduplicaran. La enorme especificidad y actividad catalítica de las enzimas y la autoduplicación de los ácidos nucleicos, no son propiedades que estas macromoléculas hayan tenido siempre, sino que surgieron en el curso de la evolución de los protobiontes con base en el proceso de protoselección natural. Las funciones de los biopolímeros tienen una historia evolutiva, mientras que las propiedades químicas de moléculas aisladas parecen no tenerla (v. gr., la reactividad del grupo carboxilo). Fuera de duda, la reactividad de un aminoácido era la misma en la Tierra primitiva que hoy en día. Pero no podemos llevar el actualismo tan lejos como para sugerir que los polipéptidos primitivos tuvieran especificidad en su acción catalítica. De hecho, puede decirse que las moléculas no evolucionan, lo que evoluciona es un sistema integral. Desde que se inició la caracterización de las enzimas en el siglo pasado, y más recientemente con el descubri

miento de las funciones biológicas de los ácidos nucleicos, ha sido dominante la práctica de aislar del resto del organismo las propiedades de estas macromoléculas y pensar que son immanentes.

Entre los polímeros y monómeros del caldo primitivo no podía surgir la protoselección natural ni nada que se pareciese a la adaptabilidad al medio. Podría haber existido sólo una "selección" físicoquímica. Por ejemplo, dado que la adenina es la base nitrogenada con la mayor energía de resonancia (Pullman, 1972), puede decirse que bajo ciertas condiciones de energía libre, temperatura, etc., sería la más estable y, sólo en ese sentido, se "seleccionaría"; pero hay una diferencia radical, el proceso de selección natural, entendido en su sentido darwinista original, implica una adaptación gradual al medio, y es obvio que en las moléculas de adenina que permanecieran en solución no habría absolutamente ninguna adaptación. Por otra parte, el proceso de selección natural se realiza fundamentalmente entre individuos de la misma especie y dado que no habría ninguna diferencia significativa entre diferentes moléculas de adenina, carece de sentido hablar de una selección entre moléculas. Incluso, si un polipéptido tenía la capacidad de catalizar una reacción sencilla en la sopa primigenia, esta capacidad no puede ser la razón de que se seleccione este polipéptido, porque no representa para él ninguna ventaja. En cambio, si ese polipéptido estaba integrado a un sistema abierto individual, y la reacción catalizada era importante para la estabilidad del sistema o para su protometabolismo, y le proporcionaba una ventaja sobre otros sistemas, entonces sí ocurriría un proceso de protoselección natural. Así, durante millones de años las macromoléculas que constituirían a los protobiontes, adquirirían funciones específicas y se incrementaría su capacidad catalítica, al tiempo que los siste-



mas se adaptaban a condiciones dadas de existencia.

La interrelación tan sofisticada que hay entre los biopolímeros, descarta por sí sola la posibilidad de que surgieran unas propiedades independientemente de otras. Sólo mediante la evolución de sistemas multimoleculares pudo aparecer la interdependencia entre ácidos nucleicos y proteínas.

Los primeros microsistemas que se formaron en la evolución prebiológica estarían constituidos por polímeros indiferenciados, de pequeño tamaño y sin ninguna función específica. La protoselección natural de estos sistemas durante años y años condujo a la aparición de funciones específicas en los polímeros y a que su tamaño fuera mayor gracias a los procesos de síntesis interna. Podríamos decir que un protobionte poseía una gran complejidad estructural y funcional, un sistema primitivo de herencia y era capaz de adaptarse al ambiente.

Es muy probable que la vida surgiera en diferentes regiones del planeta, en lo que se ha llamado provincias, territorios o zonas subvitales (Oparin, 1974). En diferentes microambientes primitivos habrían sido distintas las fluctuaciones físicas y químicas y los compuestos orgánicos presentes. Es concebible, entonces, que pudieran formarse sistemas abiertos muy diversos; por ejemplo, en la Figura 1 se representa del lado izquierdo el desarrollo de sistemas formados fundamentalmente de un sólo polímero (pongamos de proteinoides); en el centro los que constan de polipéptidos y polinucleótidos, y en la derecha los lipoproteínicos. Así, la evolución protobiológica podría haber seguido caminos múltiples y no uno sólo. En palabras de Oparin (1979, p. 241):

"...la vida presente en nuestro planeta no es resultado de un proceso orientado hacia un objetivo determinado de antemano, según un plan establecido. Interpretamos la necesidad de su formación precisamente con la estructura que tiene ahora, sólo porque no conocemos más forma de vida que la terrestre".

En la evolución protobiológica predominaron los sistemas predecesores de los actuales y al desplazar a otros tipos de sistemas borraron para siempre las huellas del proceso que les dio origen.

Los diversos microsistemas habrían existido en grandes cantidades y, en el sentido puramente semántico, podríamos hablar de diferentes poblaciones de microsistemas. En un principio, cuando se formaron las primeras entidades, no habría un origen común para ellas, porque se habrían formado de diferentes polímeros, y aun en el caso de que se formaran del mismo tipo de polímeros, no podríamos decir que tenían un origen común porque no descendían unos de otros. Sin embargo, al aumentar la complejidad y adaptabilidad de estos microsistemas, algunos se dividirían y empezarían a existir poblaciones en el sentido de la descendencia.

El origen de la vida en la Tierra forma parte del desarrollo general del universo y no puede ser considerado como resultado de un accidente afortunado, sino como un proceso con una alta probabilidad de ocurrencia bajo las condiciones primigenias. Pensar que la vida surgió en diferentes territorios subvi

tales es una consecuencia del argumento anterior. Sería casi místico asumir que la vida surgió en un sólo microorganismo; si aceptamos que surgió muchas veces no hay ninguna razón lógica para negar la posibilidad de que apareciera en diferentes zonas subvitales. Incluso es concebible que en una de ellas hubiese ya eubiontes, mientras que en otras existieran microsistemas muy sencillos.

A mi juicio, carece de sentido trazar una línea divisoria entre los protobiontes y los primeros eubiontes, porque en la evolución de los primeros se adquirieron gradualmente las características de los segundos.

Dada la distribución universal en los organismos contemporáneos de las reacciones de óxido-reducción, polimerización y acoplamiento en la fijación química de la energía, parece plausible proponer que los primeros eubiontes tenían también este tipo de reacciones (Oparin, 1971, 1968).

Los primeros seres vivos existieron presumiblemente en un medio rico en materia orgánica sintetizada abióticamente y obtenían de la sopa primigenia las moléculas que requería su metabolismo. Por otra parte, la hidrosfera primitiva carecía de oxígeno libre, en consecuencia, los primeros eubiontes habrían sido heterótrofos anaerobios obligados. La cantidad inicial de material genético debió haber sido pequeña, según sugieren las evidencias de que durante la evolución de los organismos ha habido duplicación de los genes. El medio ambien-

te en que habría sido más favorable la formación y evolución de sistemas abiertos, sería uno en que existiera suficiente material orgánico; en un medio muy diluido sería un evento raro que estos sistemas pudieran incorporar moléculas orgánicas. Por tanto, la vida podría haber surgido en pequeñas charcas en las orillas de los océanos. Los primeros eubiontes estarían asociados posiblemente a lodos ricos en compuestos orgánicos y, al mismo tiempo, el hecho de que vivieran asociados al sustrato sería una forma de protegerse de los efectos deletéreos de la luz ultravioleta. El crecimiento de las poblaciones biológicas heterótrofas llevó al agotamiento de la materia orgánica abiógena, lo cual actuó como presión de selección para el origen de los primeros autótrofos a partir de los procariontes ancestrales.

La vida terrestre es casi tan antigua como el planeta que habita. A pesar de las incertidumbres propias del estudio paleobiológico del Arqueano, es seguro que ya existía vida entonces. Lowe (1980) y Walter et al. (1980) descubrieron en el oeste de Australia estromatolitos con una edad de  $3.4-3.5 \times 10^9$  años. Por su parte, Awramik et al. (1980) encontraron en la misma zona, en rocas de igual edad, microfósiles celulares sorprendentemente bien preservados (vainas tubulares, filamentos celulares y células aisladas esferoidales), cuyo origen biológico es incuestionable.

La morfología tan compleja y variada de estos microfósiles conduce a pensar que la vida debió haber surgido mucho tiempo antes, quizá en los primeros 500 millones de años de la historia de la Tierra.

## C A P Í T U L O   I I

### RADIACIÓN IONIZANTE EN LA TIERRA PRIMITIVA

#### Ventajas de la Radiación Ionizante en la Evolución Química

En principio -decíamos en las páginas introductorias- parece razonable la idea de que la mayor parte de la energía liberada por el decaimiento radioactivo quedaría atrapada en las rocas y tendría poca oportunidad de interactuar con los océanos y la atmósfera (Miller y Urey, 1959; Hulett, 1969; Miller et al., 1976; Oró et al., 1977). En sus cálculos, ellos asumen una distribución homogénea de los elementos radioactivos, suposición que no corresponde a la realidad y los lleva a concluir que la energía ionizante estaría muy dispersa. Sin embargo, el carácter litofílico de estos elementos y los procesos geoquímicos que tienden a concentrarlos podrían haber conducido a la formación de depósitos superficiales subacuáticos, con lo que se tendría una fuente de radiación localizada.

Por otro lado, las fuentes de energía que parecen más relevantes a estos autores -descargas eléctricas y luz ultravioleta- tendrían importancia fundamentalmente en las reacciones que se realizaran en la atmósfera, porque penetrarían poco en

los océanos; existe también el problema de que los productos de estas dos fuentes tendrían que haber sido transportados hacia los océanos para impedir su destrucción en la atmósfera. Las reacciones provocadas por la luz ultravioleta ocurrirían en la atmósfera superior y, en consecuencia, el transporte de productos hacia los mares sería muy lento e ineficiente. Aunque las descargas eléctricas ocurren cerca de la superficie de la hidrósfera, es muy improbable que en la Tierra primitiva el transporte hacia ella de los compuestos sintetizados haya sido tan rápido y eficiente como en el experimento de Miller (1953, 1955), en el que circula en un dispositivo cerrado un flujo de vapor de agua que empuja hacia la fase líquida las moléculas formadas en la vecindad de las descargas eléctricas. Es evidente que la situación habría sido muy diferente en la atmósfera primitiva. Además, a pesar de que la luz ultravioleta haya sido muy abundante, los gases primitivos la absorben, excepto el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{H}_2\text{S}$ , sólo abajo de  $2\ 000\ \text{A}^\circ$ , lo cual disminuye marcadamente la cantidad de energía eficiente aportada por esta fuente.

Sin duda, las descargas eléctricas y la luz ultravioleta fueron más importantes que la energía ionizante en la atmósfera, pero la ionizante fue seguramente más abundante en el medio líquido y en las rocas superficiales potencialmente catalíticas. En ciertas regiones, particularmente en las que abundan las interfases sólido-líquido y sólido-gas, habrían si-

do favorables las condiciones para la formación y conversión de compuestos orgánicos mediante radiaciones ionizantes (Fox y Dose, 1977).

La luz ultravioleta provoca reacciones al formar especies excitadas electrónicamente, pero diferentes moléculas la absorben a diferentes longitudes de onda, es muy específica en su acción, mientras que los fotones y partículas de la energía ionizante no son específicos y pueden interactuar con cualquier molécula que se encuentre en su camino, elevándola a uno de sus posibles estados de ionización o excitación. Subsecuente mente, las diferentes especies energéticas reaccionan para dar una compleja mezcla de productos, en contra te al relativamente pequeño número de productos de una reacción fotoquímica. Las descargas eléctricas sobre gases producen también iones y moléculas excitadas y provocan efectos químicos similares a los de la radiación ionizante, pero no es muy sencillo medir la energía transferida a las especies activas y los resultados experimentales son más bien cualitativos que cuantitativos -- (Spinks y Woods, 1976). En este sentido es interesante señalar que en los experimentos con descargas eléctricas no suele distinguirse entre rendimientos y tasas de conversión. Los rendimientos son más altos con descargas eléctricas que con energía ionizante porque se aplican mayores cantidades de energía (Fox y Dose, 1977), pero las tasas de conversión pueden ser muy similares o mayores para la energía ionizante.

Con frecuencia, se dice que la radiación ionizante por sus altas energías podría haber tenido más efectos destructivos que de síntesis, pero esto sería parcialmente cierto sólo para soluciones acuosas concentradas. No obstante, cuando se irradia una solución acuosa diluida, como las que se utilizan en los experimentos de simulación de evolución química, prácticamente toda la energía se deposita en moléculas de agua y los cambios químicos observados se realizan indirectamente vía los productos moleculares y sobre todo radicales del agua. La acción debida a la energía depositada directamente en el soluto es generalmente poco importante en soluciones diluidas (es decir, menores a 0.1 M). A concentraciones mayores de soluto la acción directa puede ser significativa (Spinks y Woods, 1976).

Si bien la energía ionizante podría haber sido menos abundante que otras formas de energía, posee las siguientes ventajas:

- a) Puede iniciar reacciones sin importar las propiedades de absorción óptica o el estado de agregación del material con el que interactúa, sin importar tampoco el tipo y energía de los rayos ionizantes (Spinks y Woods, 1976; Draganic y Draganic, 1980).
- b) La energía de la radiación ionizante se deposita en el agua formando radicales libres y especies excitadas que se acumulan en trayectorias a lo largo de las que ocurren principalmente los cambios químicos. Una vez for-



mados, los productos de estas reacciones se difundirían o serían arrastrados por las olas del océano primitivo y así escaparían a ser degradados por la misma fuente que los formó (Spinks y Woods, 1976; Draganic y Draganic, 1980).

- c) En soluciones diluidas, como las de interés para la química prebiótica, la energía se deposita fundamentalmente en el agua y los productos son resultado de reacciones secundarias (Spinks y Woods, 1976; Draganic y Draganic, 1978, 1979, 1980).
- d) Si inicialmente hay oxígeno en el agua, se consume rápidamente a dosis bajas y la radiólisis se lleva a cabo en condiciones anóxicas (Draganic y Draganic, 1980).
- e) Puede calcularse con precisión la energía transferida a una molécula, cosa que no siempre es posible con otras fuentes de energía. De esta manera, los resultados pueden expresarse cuantitativamente (Spinks y Woods, 1976).
- f) Causa oligomerizaciones y polimerizaciones sin que sea necesario un catalizador o condiciones específicas (Draganic y Draganic, 1980). Es probable que los compuestos adsorbidos en arcillas radioactivas pudieran ser, por un lado destruidos, pero por otro polimerizados. Cuando los polímeros se desprendían de la superficie mineral, podían sobrevivir.

g) Los radicales libres producidos por la radiación del agua inducen cambios al reaccionar con los solutos o consigo mismos. Se sabe que sus reacciones son muy independientes en amplios intervalos de temperatura, con centración de soluto y pH de la solución (Draganic y Draganic, 1980).

La radiación ionizante podría haber sido importante no sólo en la síntesis abiótica de moléculas orgánicas, sino tam bién en el origen de la quiralidad molecular. Los modelos más recientes al respecto sugieren un papel fundamental a la vi olación de la paridad en el decaimiento  $\beta$ . Así, la radiación ionizante podría haber tenido mayor relevancia que la que habitualmente se le atribuye (Keszthelyi, 1977).

En la Tabla 7 se presentan las fuentes de energía ionizante en la Tierra primitiva, para luego discutir cada una de ellas.

#### Fuentes Seguras de Radiación Ionizante

Se incluyen en este grupo los elementos radioactivos que todavía existen en la corteza terrestre y el  $^{244}\text{Pu}$ , que aunque no se encuentra ya en la corteza, puede deducirse su presencia en el pasado a partir de la anomalía isotópica del núclido en que decae. También se incluyen el viento solar y los rayos cos micos, que por ser fuentes externas de radiación ionizante in teractuarían sobre todo con la atmósfera.

Tabla 7. Fuentes de Radiación Ionizante en la Tierra Primitiva Hace  $4.1 \times 10^9$  Años\*

Fuentes	Comentarios
Seguras	
$^{40}\text{K}$	Vida Media $1.31 \times 10^9$ Años
$^{232}\text{Th}$	Vida Media $1.41 \times 10^{10}$ Años
$^{235}\text{U}$	Vida Media $0.7 \times 10^9$ Años
$^{238}\text{U}$	Vida Media $4.5 \times 10^9$ Años
$^{244}\text{Pu}$	Vida Media $7.6 \times 10^7$ Años
Viento Solar	Importantes sobre todo antes
Rayos C6smicos	de la formaci6n del campo magn6tico terrestre
Probables	
Reactores nucleares naturales y varios n6cleos radioactivos que eran producidos por los procesos de fisi6n natural en cadena	Se producen las mismas radiaciones y radioelementos que en los reactores nucleares artificiales
Posibles	
Elementos superpesados en la isla de la estabilidad con n6meros at6micos entre 116 y 124	Vidas medias calculadas te6ricamente entre $10^8$ y $10^9$ . C6lculos m6s recientes dan $10^5$ como m6ximo
Explosiones solares y estelares, eventos catastr6ficos fuera de la nebulosa solar	Altos flujos de radiaciones c6smicas

\* Modificada de Draganic y Draganic (1978)

Si se calcula la energía producida por decaimiento de estos cinco radioisótopos en el último kilómetro de la corteza hace  $4 \times 10^9$  años y se proyecta sobre toda la superficie terrestre se obtiene un valor de cerca de  $2.8 \text{ cal cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  (Miller y Urey, 1959). Si se hace para una profundidad de 35 km da  $47 \text{ cal cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  (Fox y Dose, 1977). Es necesario señalar que en estos cálculos no se toman en cuenta los isótopos de vida media muy corta, que dada su rápida desintegración podrían haber proporcionado una cantidad no despreciable de energía. Sin embargo, no se conocen sus abundancias primitivas y casi siempre se asumen como muy bajas. Se tienen evidencias sobre la presencia temprana de  $^{26}\text{Al}$  -un radioisótopo de vida media corta- en los cuerpos parentales de las condritas carbonosas (Schramm, 1978), por lo que también podría haber existido en la Tierra primitiva.

La mayor parte de la energía liberada por los isótopos pesados consiste en radiación  $\alpha$  de bajo poder de penetración. Por otro lado, estos isótopos no se hallan normalmente en solución por lo que su radiación habría provenido casi exclusivamente de la corteza. En cambio, el  $^{40}\text{K}$  produce radiaciones  $\beta$  y  $\gamma$  mucho más penetrantes y es un catión disuelto en el agua de mar (el potasio natural tiene actualmente una concentración de 0.01 M), por lo cual sus radiaciones podrían haber producido un gran número de reacciones en el medio acuoso, fundamental para la química prebiótica.

En la Tabla 8 se presentan cálculos sobre la cantidad de energía que cuatro de estos radioisótopos podrían haber liberado en la Tierra primitiva.

La energía del  $^{40}\text{K}$  habría provenído no sólo de los cationes disueltos, sino también de minerales como las arcillas situados en las orillas y fondos oceánicos. Si en el agua había pequeñas cantidades de gases atmosféricos o compuestos orgánicos, los productos radiolíticos del agua podrían interactuar con ellos para dar moléculas más complejas.

Es concebible también la presencia de depósitos subacuáticos de minerales radioactivos, cuyo carácter localizado haría que se liberara una gran cantidad de energía en un espacio limitado. Los productos se difundirían o serían arrastrados por las olas.

Hace unos  $4.2 \times 10^9$  años, la abundancia de  $^{40}\text{K}$  era más o menos 10 veces mayor que hoy. Asumiendo que el contenido químico de los océanos primitivos no difería considerablemente del actual, Draganic y Draganic (1978) calcularon que en un período de  $10^7$  años se habrían formado cerca de  $1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{lt}^{-1}$  de materia orgánica mediante la energía proveniente del  $^{40}\text{K}$ .

Podría plantearse una forma más en que los radioisótopos habrían aportado energía para la síntesis abiótica: antes de que fueran parte de rocas sedimentarias habrían pasado por un ciclo de intemperismo-erosión-transporte-depósito (Rutten, 1971).

Tabla 8. Energías de los Decaimientos Radioactivos Naturales\*

Fuente	Energía/Decaimiento en MeV			Número de Decaimientos/ $10^3$ gr $\text{seg}^{-1}$				Energía $\beta$ en Agua de Mar en MeV/ seg/lit Hace 4 000 Millones de Años	Energía $\beta$ en la Superficie Terrestre en MeV/seg/0.5 gr/cm <sup>2</sup> Hace 4 000 Millones de Años
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Actualmente		Hace $4 \times 10^9$ Años			
				Tierra	Mar	Tierra	Mar		
Serie $^{238}\text{U}$	36.80	1.60	2.04	50	0.04	94	0.08	0.13	0.037
Serie $^{235}\text{U}$	41.20	1.24	0.76	2.4	0.02	130	0.12	0.15	0.040
Serie $^{232}\text{Th}$	35.98	1.28	2.5	50	$2 \times 10^{-4}$	61	$3 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	0.020
$^{40}\text{K}$		0.44		315	125	3000	1200	530	0.330

\*Modificada de Keszthelyi (1976)

Así, en el curso de este proceso tendríamos en solución acuosa isótopos radioactivos.

El viento solar y los rayos cósmicos interactuaban, antes de la formación del campo magnético que hoy impide su paso, con la atmósfera superior y los productos sintetizados tenían por consiguiente una alta probabilidad de ser desintegrados. Posiblemente estas formas de energía fueron más importantes en la nebulosa solar y en la formación de moléculas interestelares (ver Turner, 1980).

Quizá la cantidad de energía proporcionada por las fuentes seguras no fue muy grande, pero al ser radiaciones altamente energéticas podrían haber jugado un papel específico en la evolución química (Ponnampertuna, 1967; Ponnampertuna y Sweeney, 1971).

#### Fuentes Probables de Energía Ionizante

Recientemente, se ha propuesto una probable fuente de radiación ionizante en la Tierra primitiva: los reactores nucleares naturales (Draganic y Draganic, 1978, 1979, 1980). Reciben este nombre depósitos de uranio en que se llevó a cabo una reacción de fisión en cadena, cuyos requerimientos son una cierta masa crítica de  $^{235}\text{U}$ , un moderador de neutrones (v. gr., agua) y ausencia de elementos muy absorbentes. La condición para que se mantenga una reacción en cadena es que al menos un neutrón creado en un proceso de fisión cause otra fisión.

Desde 1956, Kuroda había planteado la posibilidad de que en el pasado geológico del planeta de hubieran producido reac-

ciones de fisión en cadena en los depósitos de uranio con una edad de alrededor de  $2 \times 10^9$  años y sugería que la ausencia de grandes depósitos más viejos podría deberse a que se destruyeron durante la criticidad (Naudet, 1975; Maurette, 1976).

El primer reactor nuclear fósil se descubrió en 1972 en minas de uranio de Oklo, Gabón, África. Hasta ahora, es el único conocido, aunque se han buscado otros (Apt et al., 1978). Este hallazgo sugiere que los reactores fósiles podrían haber sido en el pasado del planeta la fuente de abundante radiación localizada. Durante las reacciones de fisión en cadena se libera una gran cantidad de energía y se producen isótopos inestables que podrían haberse difundido y emitido posteriormente radiaciones ionizantes.

El yacimiento de Oklo es de tipo sedimentario y tiene una edad de cerca de  $1.8 \times 10^9$  años, cuando el uranio natural contenía un 3% de  $^{235}\text{U}$  en vez del 0.7% actual, por lo que en aquel entonces se alcanzó la criticidad con relativa facilidad.

En el reactor de Oklo se mantuvieron durante varios cientos de miles de años los procesos de fisión en cadena en seis zonas distintas con la participación de unas 800 toneladas de uranio natural (Naudet, 1975). Por tanto, en esa región existieron de hecho seis reactores nucleares, por lo que se cree probable la existencia de muchos más hace unos  $2 \times 10^9$  años. Sin embargo, muy pocos investigadores han considerado su presencia



temprana -hace unos 4 a  $4.5 \times 10^9$  años- y su posible papel como fuentes de energía ionizante para la síntesis abiótica.

La opinión dominante entre los geólogos es que sólo hace unos  $2 \times 10^9$  años se dieron las condiciones geoquímicas para la formación de depósitos masivos de uranio natural (Maurette, -- 1976; Naudet, 1975; Apt et al., 1978; Simov, 1979). Su posición se fundamenta en que el mecanismo aceptado por ellos para la formación de estos depósitos, depende de la existencia de suficiente oxígeno hidrosférico y atmosférico y de suficiente materia orgánica en la corteza, que a su vez dependerían de la existencia de fotosintetizadores aerobios primitivos, como las cianobacterias. En consecuencia, los geólogos consideran improbable la presencia de reactores nucleares en el período de interés para la evolución química (aproximadamente los primeros 500 millones de la Tierra). Dado que su trabajo no está dirigido hacia el problema del origen de la vida, estos investigadores no han advertido la importancia que los reactores nucleares naturales podrían haber tenido, si se formaron en etapas tempranas, para la síntesis abiótica.

No obstante, Draganic y Draganic (1978, 1979, 1980) calcularon los requerimientos para que se alcanzaran las condiciones críticas en la Tierra primitiva hace  $4.2 \times 10^9$  años, cuando el uranio natural contenía un 20% de  $^{235}\text{U}$ . Sugieren que podrían formarse depósitos de uranio mediante un ciclo exogénico de intemperismo-erosión-transporte-sedimentación que se realizaría en au -

sencia de oxígeno libre. Además, no eran necesarias -señalan- grandes masas de uranio natural, pues al ser entonces muy abundante el  $^{235}\text{U}$  se podía alcanzar la criticidad con una cantidad menor.

El mecanismo aceptado por los geólogos para la formación de depósitos de uranio en rocas sedimentarias, consiste de - tres pasos básicos que conciernen la formación del fluido con uranio, la precipitación del uranio en los sedimentos para dar lugar al depósito primario y la subsecuente redistribución del uranio, que posiblemente provoca su sobreconcentración en trampas locales dentro del depósito primario (Maurette, 1976):

- a) El uranio presente como  $\text{U}^{4+}$  en las rocas parentales "fértiles" se incorpora en soluciones que tengan el pH y potencial redox adecuados para oxidar el  $\text{U}^{4+}$  y hacerlo soluble como  $\text{U}^{6+}$ . El uranio se transporta como iones uranilo ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) junto con metales que tengan un comportamiento geoquímico similar.
- b) El fluido con uranio oxidado soluble se infiltra en capas de sedimentos ya cubiertas por el mar y ricas en materia orgánica que actúa como agente reductor y precipitador del uranio como pitchblenda, uraninita o cofinita.
- c) En el depósito primario el uranio fluctúa fácilmente entre su estado oxidado soluble en agua y su estado reducido insoluble como consecuencia de cambios en las condi -

ciones redox del ambiente sedimentario. Cada uno de estos ciclos sucesivos actúa como un paso distinto de fraccionamiento químico que concentra gradualmente el uranio en las trampas geológicas más favorables. Estos procesos, que tienden a incrementar la concentración de uranio encontrada en las rocas parentales por un factor de cerca de  $10^4$ , son necesariamente largos y repetitivos.

Así, se asume que las sobreconcentraciones de uranio encontradas en Oklo son el producto final de una larga cadena de procesos de fraccionamiento repetido en los que el oxígeno habría jugado el papel dominante como solubilizador y la materia orgánica como precipitador.

Como se acepta generalmente que sólo hace unos  $2 \times 10^9$  años se acumuló suficiente oxígeno en la hidrósfera y en la atmósfera, es probable que la alta sobreconcentración de uranio (20%) requerida para iniciar una reacción nuclear en cadena no se alcanzara en depósitos más antiguos, y que entonces la existencia de reactores nucleares fósiles estuviera quizá limitada a un período relativamente corto de tiempo entre  $1-2 \times 10^9$  años (Maurette, 1976).

Sin embargo, Dimroth y Kimberley (1976) interpretan las evidencias geoquímicas de una manera diferente a la habitual y sugieren que la atmósfera oxidante podría haber aparecido antes de hace  $2 \times 10^9$  años. Entonces, aun si aceptamos como único posible el mecanismo que proponen los geólogos para la formación

de depósitos de uranio, podrían haber existido reactores nucleares naturales en etapas más tempranas.

Se cree que en el momento de la mineralización primaria del uranio, los sedimentos de Oklo estaban enterrados probablemente a profundidades someras (quizá menos de 1000 m), pero a medida que se incrementó el nivel relativo del mar, los depósitos fueron enterrados gradualmente a mayores profundidades ( 5000 m) por sedimentación posterior. Durante la evolución geológica subsecuente habría disminuido el nivel relativo del mar y los sedimentos ricos en uranio quedaron expuestos a la erosión, que llevó a una posición casi superficial recientemente los depósitos de Oklo (Maurette, 1976). De acuerdo con la teoría de reactores, la iniciación de reacciones de fisión en cadena requiere que el agua -moderador de neutrones- esté a -- una presión muy alta, de lo contrario se evaporaría y no sería posible la fisión en cadena. Por esta razón, los geólogos suponen que el reactor natural de Oklo inició su "funcionamiento" a profundidades de 5000 m o más. Si esto fue efectivamente -- así, es posible que la energía liberada y los radiosótopos producidos no pudieran escapar hacia los océanos y atmósfera.

No obstante, es probable que los reactores nucleares naturales se formaran en la Tierra temprana a profundidades someras y de este modo la energía y los productos de fisión podrían escapar de la corteza e interactuar con el agua marina y los gases primitivos. Esta posibilidad resulta muy interesan

te, sobre todo cuando se sabe que las reacciones de fisión en cadena podrían durar varios cientos de miles de años (Iván Draganic, comunicación personal).

El problema es que no se conoce ningún depósito de uranio que se haya formado en el Arqueano (entre hace  $3.5$  y  $2.5 \times 10^9$  años). Los depósitos más viejos de uranio conocidos se formaron en África ( $2.1 \times 10^9$  años de edad) y su formación se debe principalmente a la transición temprana de la evolución de la corteza terrestre de condiciones marinas a condiciones continentales de sedimentación. Por otro lado, hay un gran espacio de tiempo entre las rocas más antiguas conocidas ( $3.8 \times 10^9$  años) y el inicio de la formación de depósitos de uranio ( $2.1 \times 10^9$  años). Podría asumirse que durante ese intervalo la corteza terrestre se enriqueció de uranio, proceso que se ha realizado aparentemente con diferente intensidad en diferentes lugares del planeta, y por tanto la concentración de uranio en las rocas era todavía insuficiente para ser movilizado y concentrado en depósitos minerales. Las capas superficiales de la corteza se habrían enriquecido de uranio mediante el movimiento convectivo de la astenósfera y debido a la peculiar química de los cristales de uranio habría tendido a migrar hacia arriba (Simov, 1978; Apt et al., 1978).

Esta explicación sobre el enriquecimiento gradual de la corteza en elementos radioactivos, parecería ser confirmada por mediciones isotópicas de rocas sedimentarias del límite

Arqueano-Proterozoico, que presentan contenidos más altos de uranio y torio que las rocas más antiguas (McLennan y Taylor, 1980).

En resumen, aunque muchas evidencias parecen descartar la posibilidad de que la energía de reactores naturales pudiera haber participado en la síntesis abiótica, hay también argumentos a favor de esta posibilidad.

#### Fuentes Posibles de Radiación Ionizante

Las situadas en este grupo se consideran -posiblemente con razón- como fuentes menores de radiación ionizante.

Una larga tradición relaciona las explosiones de supernovas con cambios en los paleoclimas y con la subsecuente extinción en masa de diferentes grupos de organismos. Se ha planteado también que la explosión de supernovas cercanas al sistema solar primitivo podría haber proporcionado energía ionizante para la formación abiótica de moléculas orgánicas en la Tierra primitiva.

Wdowczyk y Wolfendale (1977) sugieren que explosiones solares de magnitud poco usual acompañadas de enormes flujos de rayos cósmicos, podrían haber causado efectos aún más pronunciados. Así mismo, si en el período de 4 a  $4.5 \times 10^9$  años se produjeron en el centro de la galaxia explosiones similares a la que se propone ocurrió hace  $10^7$  años, se habría incrementado la cantidad de energía ionizante en el ambiente primigenio terrestre. Si durante las etapas importantes para la evolución química sufrió inversiones el campo magnético terrestre, habría pasado más fácilmente la -

energía hacia el planeta. De cualquier manera, es muy improbable que las radiaciones ionizantes provenientes de fuentes extraterrestres hayan tenido una importancia similar a la de las fuentes internas.

Los elementos superpesados se han sugerido recientemente como una posible fuente interna de energía ionizante para la evolución química (Draganic y Draganic, 1978, 1979, 1980). Aún no se han descubierto estos elementos, por lo que se desconocen sus características geoquímicas, que necesitaríamos saber para discutir cuál podría haber sido su contribución energética, por que, por ejemplo, carecerían de interés para la evolución química si sus propiedades geoquímicas los confinaban al manto y núcleo. En consecuencia, las líneas siguientes presentan un análisis completamente teórico.

Hasta hace poco tiempo se pensaba que la tabla periódica se había extendido hasta casi su límite, definido como el punto en que el número de protones en el núcleo y consecuentemente la repulsión entre ellos, se hacen tan grandes que las fuerzas cohesivas nucleares no bastan para mantener la unidad del núcleo y sufre por tanto un decaimiento espontáneo por fisión muy rápidamente. Pero cálculos teóricos recientes mostraron la probabilidad de que existan elementos superpesados en la isla de la estabilidad con números atómicos entre 116 y 124 (Seaborg, 1969; Seaborg et al., 1979).

Runcorn (1978) plantea que los elementos superpesados po-

drían haber contribuido a la formación del núcleo y campo magnético lunares. Se tienen evidencias de elementos superpesados primordiales (Gentry et al., 1976). Por su parte, Bull (1980) no encontró pistas de fisión de elementos superpesados en inclusiones de silicatos de meteoritos ferrosos, por lo que sigue abierta la cuestión.

No hay cálculos aceptados por todos los investigadores sobre la vida media de los elementos superpesados. Los cálculos más antiguos dan resultados de  $10^8$ - $10^9$  años, mientras que los más recientes de  $10^5$  como máximo (Seaborg et al., 1979).

Desde el punto de vista de la evolución química resultaría más conveniente -pero también más "tramposo" y ad hoc- asumir que tuvieron vidas medias cortas, porque liberarían más energía en menos tiempo. El alto número atómico de los elementos superpesados podría conducir a que se incrementara la energía cinética de los fragmentos de fisión (235 MeV para  $z=114$  comparados con 172 MeV para  $z=92$ ), energías mayores en las partículas  $\alpha$  (7 MeV para  $z=114$  y 4 MeV para  $z=92$ ) y a que se emitiera un gran número de neutrones por evento de fisión (10 para  $z=114$  y 2.4 para  $^{235}\text{U}$ ) (Seaborg et al., 1979).

No podemos descartar a priori la importancia de estos elementos, pues con frecuencia lo posible deviene probable e incluso seguro, mientras que las verdades devienen ilusiones.



### C A P I T U L O   I I I

#### SÍNTESIS ABIÓTICA DE ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS

La formación de ácidos carboxílicos, en experimentos realizados en el contexto del origen de la vida, se remonta a 1951. De hecho, el experimento que en ese año efectuaron Garrison et al., constituye el primero de síntesis abiótica relacionado explícitamente con el origen de la vida, pues ellos decían estar indagando cómo surgió un medio orgánico en ausencia de seres vivos.

Sin embargo, los reactantes utilizados por estos investigadores contradecían la concepción entonces dominante de que el carbono debería haber estado en la atmósfera primitiva como  $\text{CH}_4$  y no como  $\text{CO}_2$ . Como se sabe, causó mucho más impacto el experimento de Miller (1953), en que se usaron gases reducidos.

Por otro lado, los experimentos subsecuentes de Garrison et al. (1952, 1953, 1955, 1958), no se interpretaron en el terreno de la evolución química como el primero, a pesar de los interesantes resultados que arrojaron, sino en el de la química de radiaciones.

Si bien la síntesis abiótica de ácidos carboxílicos está lejos de ser un problema inexplorado, se ha puesto más atención a la de aminoácidos y bases nitrogenadas.

En los estudios de evolución química es importante la formación de ácidos carboxílicos porque:

- a) Pueden obtenerse aminoácidos al irradiar sus sales de amonio. Entonces, en la Tierra primitiva los ácidos carboxílicos pudieron ser una de las fuentes de los constituyentes de los polipéptidos.
- b) Son intermediarios de diversas rutas metabólicas, por ejemplo el ciclo de Krebs, también llamado ciclo de los ácidos di y tricarboxílicos. Obviamente, al explicar el origen de estos compuestos químicos estaremos explicando sólo las partes y no el todo, la estructura y no la función.
- c) En el metabolismo son precursores de moléculas más complejas: el cítrico es precursor de pirimidinas, succínico de porfirinas y malónico de ácidos grasos. Asimismo, en experimentos de síntesis abiótica los ácidos carboxílicos son precursores de moléculas más complejas.

Como muestra la Tabla 9, se han sintetizado multitud de ácidos mono, di y tricarboxílicos, mediante reactantes inorgánicos (soluciones acuosas de  $\text{CO}_2$ , mezclas anóxicas de gases, soluciones de carbonatos) y orgánicos (soluciones acuosas de ácidos fórmico y acético, etc.) sometidos a la acción de energía ionizante, descargas eléctricas, luz ultravioleta y calor.

Todos los compuestos orgánicos que sirven de precursores

en estas simulaciones han sido obtenidos previamente en otros experimentos de simulación. Los rendimientos de ácidos carboxílicos varían según las condiciones experimentales, pero pueden llegar a ser relativamente altos, como en el experimento de Miller (1957), en que la producción conjunta de fórmico, acético y succínico equivale al 31.5% del total de materia orgánica producida.

Excepto en los experimentos de Heyns y Pavel (1957) y Lemon (1979), en todos los reseñados en la Tabla 9 es necesaria la presencia de agua líquida en la formación de ácidos carboxílicos, por lo que resulta muy probable que estos compuestos se hayan formado en el medio acuoso gracias a la forma de energía que penetra mejor en él: la energía ionizante.

Según Gabel (1977), es posible que los iones carbonato y formato hayan sido los dos compuestos del carbono más abundantes en el océano primordial. Considerando que ambos iones son precursores de ácidos carboxílicos, resulta plausible pensar que estos últimos podrían haber sido relativamente abundantes en las aguas primigenias.

En muchos de los casos, la síntesis de ácidos di y tricarboxílicos a partir de los monocarboxílicos consiste simplemente de una di o trimerización del reactante provocada por la fuente de energía. Así, el oxálico es un dímero del fórmico, mientras que el succínico y el tricarbálico son, respectivamente, un dímero y un trímero del acético (ver Tabla 10).

Tabla 9. Síntesis Abiótica de Ácidos Policarboxílicos

Reactantes	Fuentes de Energía	Productos	Autores y Año
$^{14}\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} (l), \text{Fe}^{++}$	iones He de 40 MeV	formaldehído, fórmico	Garrison <u>et al.</u> 1951
$\text{H}^{14}\text{COOH}, \text{H}_2\text{O} (l), \text{H}_2$	iones He de 40 MeV	formaldehído, oxálico	Garrison <u>et al.</u> 1952
$\text{CH}_3^{14}\text{COOH}, \text{H}_2\text{O} (l)$	iones He de 35 MeV	succínico, tricarbálico, malico, malónico, cítrico	Garrison <u>et al.</u> 1953
$\text{CH}_3^{14}\text{COOH}, \text{H}_2\text{O} (l)$	iones He de 35 MeV deuterones 18 MeV	succínico y productos gaseosos	Garrison <u>et al.</u> 1955
$\text{H}^{14}\text{COOH}, \text{H}_2\text{O} (l)$	iones He de 40 MeV protones de 10 MeV neutrones 10 MeV	oxálico, glioxílico, glicólico, mesoxálico tartrónico, tartárico	Garrison <u>et al.</u> 1958
$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O} (v), \text{H}_2\text{O} (l)$	descargas eléctricas	fórmico, acético, succínico	Miller 1957
$\text{CaCO}_3, \text{NH}_4\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O} (l)$	electrones	oxálico	Hasselstrom y Henry 1956
$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH} (s)$ (glicina)	calor	oxálico, fumárico	Heyns y Pavel 1957
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} (l)$	rayos $\gamma$	fórmico, oxálico	Getoff <u>et al.</u> 1960
capa de fumarato de dietilo	electrones	succínico, oxalacético malico	Lovelock 1962

Tabla 9. Síntesis Abiótica de Ácidos Policarboxílicos

Reactantes	Fuentes de Energía	Productos	Autores y Año
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}, \text{H}_2\text{O} (l)$ (ácido succínico)	rayos $\gamma$	succínico, tricarbalfílico malónico, málico, cítrico, oxalacético	Tanaka y Wang 1967
$\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O} (l)$	descargas eléctricas	ácidos grasos de $\text{C}_2$ a $\text{C}_{12}$	Allen y Ponnamperuma 1967
$\text{CH}_4, \text{N}_2, \text{NH}_4\text{Cl} (ac)$	descargas eléctricas	oxálico, malónico, succí- nico, fumárico y/o maleico glutárico, adípico	Zeitman <u>et al.</u> 1974
$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{O} (l)$	rayos $\gamma$	succínico, tricarbalfílico malónico, $\beta$ -hidroxi- $\beta$ -metil glutárico, aconítico, cítrico isocítrico, butantetracarbo- xílico	Negrón-Mendoza y Ponnamperuma 1976
$\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{O} (l)$	luz ultravioleta	malónico, succínico, $\beta$ -hidro xi- $\beta$ -metilglutárico, tricar- balfílico, cítrico, butantetra carboxílico	Negrón-Mendoza y Ponnamperuma 1978a
$\text{H}_2\text{O} (s), \text{NH}_3 (s), \text{HCHO} (s)$	iones $^{14}\text{C}^+$ 1KeV	oxálico, glicólico	Lemmon 1979

Tabla 10. Estructura de Ácidos Carboxílicos de Importancia Prebiótica

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ fórmico	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ acético	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ oxálico	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH}^* \\   \\ \text{CO}-\text{COOH} \end{array}$ oxaloacético	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ glicólico
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH}^* \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$ succínico	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH}^* \\   \\ \text{HOCH}-\text{COOH} \end{array}$ L-málico	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH}^* \\   \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ fumárico	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH}^* \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OC}-\text{COOH} \end{array}$ α-cetoglutárico	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH}^* \\   \\ \text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{OC}-\text{COOH} \end{array}$ oxalosuccínico	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ malónico	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$ tricarbalfílico	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH}^* \\    \\ \text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$ aconítico	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH}^* \\   \\ \text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{HOCH}-\text{COOH} \end{array}$ isocítrico	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH}^* \\   \\ \text{HOC}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$ cítrico	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$ 1,2,3,4-butantetracarboxílico		

\*Constituyentes del ciclo de Krebs. De todos ellos, los únicos que no se han encontrado en experimentos de di o trimerización ni en los de interconversión son los ácidos α-cetoglutárico y oxalosuccínico.

Como demuestran los estudios de Tanaka y Wang (1967), Negrón-Mendoza y Ponnamparuma (1978b), Negrón-Mendoza et al. -- (1980), Olea-Franco Y Negrón-Mendoza (1980) y Negrón-Mendoza (1980), cuando se irradian soluciones acuosas de ácidos di y tricarbóxicos se produce una interconversión debida a la similitud estructural que existe entre ellos.

Es necesario señalar que Tanaka y Wang (1967) interpretaron sus resultados sólo desde la perspectiva de la química de radiaciones y no advirtieron el interés que tiene la interconversión para los estudios de evolución química. En consecuencia, las investigaciones posteriores han tenido como objetivo, por un lado, ampliar los resultados irradiando un mayor número de ácidos, y por otro, discutir cuál es el posible significado evolutivo de estos hallazgos.

Dado que se sintetizan bajo condiciones que simulan las primitivas, los ácidos carbóxicos se han utilizado en algunos experimentos como precursores de otros compuestos. Desreider (1958) produjo varios aminoácidos, entre ellos aspártico, alanina y glicina, al irradiar con luz ultravioleta soluciones acuosas de los ácidos succínico, maléico, propiónico y acético en presencia de las sales de amonio del carbonato y del tiocianato. Ferrari y Cultera (1960) obtuvieron aminoácidos al irradiar con luz ultravioleta soluciones acuosas de ácidos dicarbóxicos en presencia de sales de amonio. Cuando se hacen interactuar rayos  $\gamma$  y con una solución acuosa de ácido maléico en presencia de iones amonio se forma ácido aspártico (Ema y Masuda, 1980).

Si se calientan a 200°C durante tres horas fumarato de amonio y malato de amonio sólidos se forman ácido aspártico y alanina (Fox et al., 1955). Inversamente, bajo condiciones ambientales el ácido aspártico en solución acuosa se desamina para dar ácido fumárico, que a su vez podría dar ácido málico mediante reacciones sencillas (Bada y Miller, 1968).

Fox y Harada (1961) lograron la síntesis de uracilo calentando ácido málico y urea durante 15-20 minutos a 100-140°C en presencia de ácido polifosfórico. Otra síntesis de uracilo consiste en la reacción de la urea con el ácido acetilendicarboxílico (Subbaraman et al., 1980 ). El uracilo puede obtenerse también a partir de otro ácido dicarboxílico: el maléico (Takamoto y Yumamoto, 1971).

La síntesis abiótica de los ácidos policarboxílicos tiene un interés indudable para la evolución química, ya que son precursores de diferentes moléculas de importancia prebiológica.



C A P Í T U L O   I V  
M E T O D O L O G Í A   E X P E R I M E N T A L

Preparación de Muestras

Con objeto de continuar las investigaciones sobre la inter conversión radiolítica de los ácidos policarboxílicos (Negrón-Mendoza y Ponnamperuma, 1978; Negrón-Mendoza, 1980; Olea-Franco y Negrón-Mendoza, 1980; Negrón-Mendoza et al., 1980; Negrón-Mendoza y Azamar-Barrios, 1980; Aguilar-Díaz y Ramírez-Reyes, 1981; Castillo-Rojas, 1981) se eligió como materia prima el ácido acético, obtenido previamente al irradiar con rayos  $\gamma$  y soluciones acuosas diluidas de ácido acético (Negrón-Mendoza y Ponnamperuma, 1976).

La presencia de contaminantes en las muestras a irradiar podría provocar modificaciones considerables, por lo que se siguieron las técnicas recomendadas en la química de radiaciones (Swallow, 1960). La cristalería se lavó con una mezcla concentrada y caliente de ácidos sulfúrico y nítrico y se horneó luego a 450°C durante una noche. Los ácidos carboxílicos se recristalizaron varias veces hasta acercarse lo más posible al punto de fusión reportado en la literatura. El agua con que se prepararon las muestras a irradiar se obtuvo con un aparato destilador Corning AG-1b, y enseguida se destiló tres veces más, primero en permanganato de potasio alcalino, luego en una solución á

cida de dicromato, y, por último, sin ningún reactivo añadido. Se garantiza así la oxidación de los contaminantes orgánicos disueltos frecuentemente en el agua. Durante la preparación de muestras y el análisis de los productos, se trabajó con guantes de plástico desechables para evitar la introducción de los compuestos orgánicos adheridos a las palmas de las manos.

Se prepararon soluciones acuosas de ácido aconítico a dos pH, 2 y 8, el primero corresponde al pH natural y el segundo pretende simular el que posiblemente tuvieron los océanos primitivos. La solución alcalina se ajustó a pH 8 agregando gradualmente a la original gotas de una solución de amoníaco preparada con agua tridestilada en la que se burbujó amoníaco gaseoso obtenido a partir de la presentación comercial. Todas las muestras tenían una concentración de 0.05 M, suficientemente baja como para ser una simulación aceptable de los mares primitivos y suficientemente alta como para que se formen en tiempos cortos productos detectables mediante técnicas modernas de análisis. Además, por experiencias previas se sabía que esa concentración corresponde a la zona de la curva de radiólisis en que la respuesta es constante. La temperatura de todas las muestras se mantuvo a 20°C con la ayuda de un baño circulador.

Dado que es ampliamente aceptado que la hidrosfera terrestre primitiva carecía de oxígeno libre (ver Capítulo I), se procedió a degasar las soluciones para expulsar el oxígeno y otros gases disueltos. La solución se introdujo en un matraz para de-

gasamiento de soluciones y preparación simultánea de varias muestras (Draganic y Draganic, 1971), que se conecta a una línea de vacío. Se agita constantemente la solución durante unos 15 minutos; una vez que se tiene la certeza visual de que se ha expulsado todo el aire, se llenan las ampolletas con la solución degasada y sin demora se cierran herméticamente, teniendo siempre la precaución de que no permanezca ninguna burbuja de aire dentro de ellas.

Las muestras se irradiaron con dos fuentes de radiación  $\gamma$  proveniente del decaimiento de  $^{60}\text{Co}$ : a) Gammabeam 650 con una intensidad de dosis de  $1.92 \times 10^{20}$  eV ml<sup>-1</sup> hr<sup>-1</sup>, y b) Gammacell 200 con una intensidad de dosis de  $6.83 \times 10^{18}$  eV ml<sup>-1</sup> hr<sup>-1</sup>. El tiempo de radiación varió de 1 a 63 horas, dependiendo de la fuente que se usara. Después de ser irradiadas, las muestras se procesaban inmediatamente, de acuerdo con el siguiente diagrama

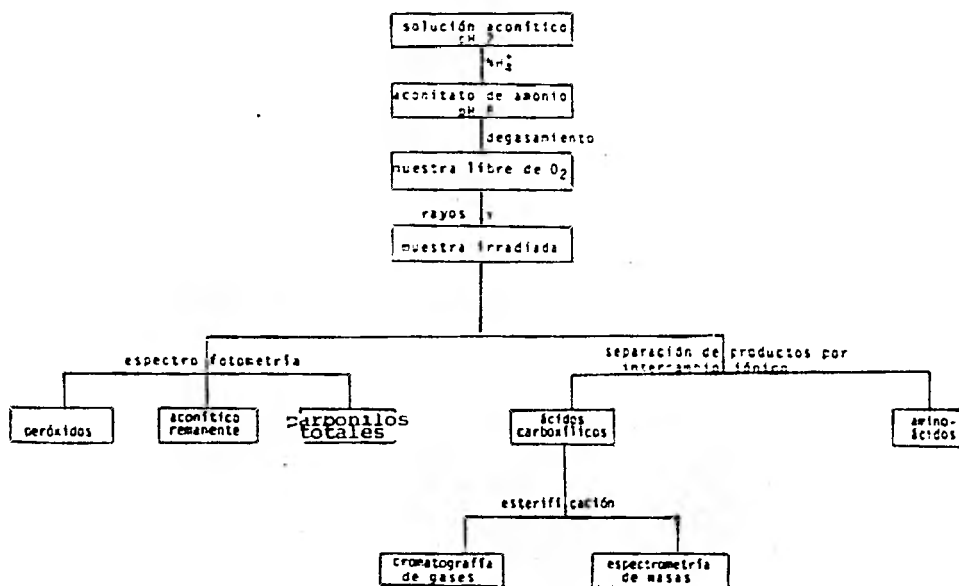


Figura 2. Metodología Experimental

### Análisis

Transcurrido el tiempo de irradiación correspondiente, se extrajeron las soluciones de las ampollitas mediante una bomba de vacío y se trasladaron a tubos de cultivo con tapas de teflón. En los primeros 20 minutos posteriores a la irradiación, se tomaron alícuotas para estimar por espectrofotometría la cantidad de peróxidos, siguiendo el método del  $Ti(SO_4)_2$  (Eisenberg, 1943), y carbonilos totales, modificando una técnica de Johnson y Scholes (1954), producidos en cada muestra, así como el ácido aconítico remanente.

De las soluciones alcalinas se tomó una alícuota de 5 ml y se corrió en una columna de intercambio iónico (amberlita 120) para separar los ácidos carboxílicos de los aminoácidos. La fracción correspondiente a los primeros se evaporó hasta casi sequedad en un rotavapor (Buchi Rotavapor-R). El residuo se disolvió con metanol y se trasladó a tubos de cultivo, a los que se agregó como estándar interno ácido adípico 0.03 M disuelto en metanol. Se esterificó agregando MeOH/HCl3meq y calentando en baño vapor durante una hora. Se extrajeron dos veces los ésteres metílicos con benceno y agua; finalmente, se evaporó el extracto de benceno bajo un flujo de aire filtrado, hasta dejar un pequeño volumen para inyectar a un cromatógrafo de gases con detector de ionización a la flama (Varian Aerograph 2400). En el caso de las muestras ácidas se evaporó directamente en el rotavapor una alícuota de 5 ml y luego se si-

guió el procedimiento descrito.

Para analizar los ácidos carboxílicos producidos en las soluciones alcalinas y correr las muestras de las curvas de calibración preparadas por cromatografía de gases se utilizó una columna cromatográfica de 1.775 m de largo y 0.32 cm de diámetro, empacada con Carbowax 20 MTPA al 10% como fase líquida, absorbida en Chromosorb W de 100/120 mallas previamente lavado en ácido. Para los productos de las soluciones ácidas se usó una columna de 1.24 m de largo y 0.32 cm de diámetro, empacada con 3% QF1-1 DC 200/500 Gas Chromosorb Q-100/120 mallas. En ambas columnas se programó la temperatura de 60 a 230°C con incrementos de 4°/minuto. La velocidad de flujo del gas acarreador ( $N_2$ ) fue de 14 ml/min, para el hidrógeno 30 ml/min y para el aire 300 ml/min. La temperatura del inyector varió entre 190 y 230°C y la del inyector entre 220 y 250°C.

La identificación de los ácidos carboxílicos producidos se basó en comparar sus tiempos de retención en las columnas cromatográficas mencionadas con los tiempos de retención de estándares, así como en la coinyección con muestras estándar. La identificación de productos de confirmó mediante estudios de cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas, que fueron realizados en muestras irradiadas enviadas al Laboratorio de Evolución Química de la Universidad de Maryland.

Como se deseaba cuantificar algunos de los productos de radiólisis, fue necesaria la elaboración de varias curvas de calibración. Se modificó el método de Johnson y Scholes (1954) para cuantificar espectrofotométricamente acetaldehído en forma de su derivado 2:4-dinitrofenilhidrazona, y se aplicó a la cuantificación de acetona para trazar una curva que sirviera para cuantificar carbonilos totales (aldehídos y cetonas) de las muestras alcalinas irradiadas. La curva de calibración (Figura 3) se ajustó por

regresión lineal, cada punto es el promedio de al menos 5 lecturas, realizadas en muestras preparadas a partir de diluciones de acetona.

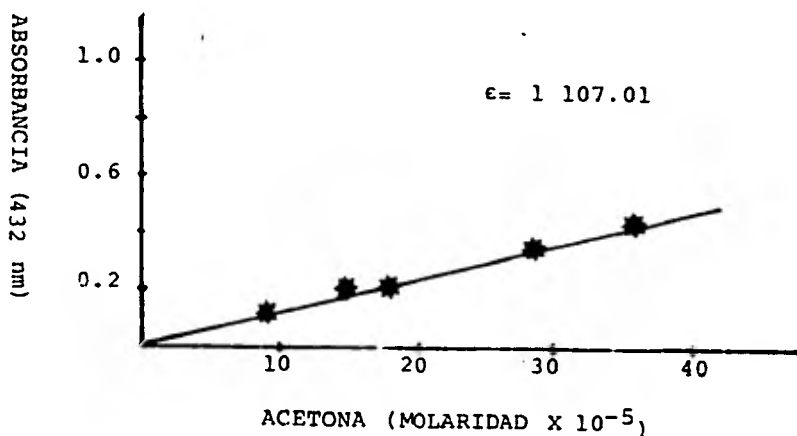


Figura 3. Curva de Calibración Para Carbonilos Totales

De igual importancia para dilucidar el mecanismo responsable de la formación de ácidos policarboxílicos, es la determinación de peróxidos. Siguiendo el método del  $Ti(SO_4)_2$  se elaboró una curva patrón (Figura 4), que es la misma tanto en presencia como en ausencia de ácido aconítico y a los dos pH experimentales.

Por irradiaciones efectuadas al iniciar la investigación se conocían los ácidos policarboxílicos que resultan de la radiólisis y del ácido aconítico en medios ácido y alcalino, por lo que se procedió a elaborar curvas patrón de los obtenidos en medio alcalino, corriendo las muestras de calibración en la misma columna, para poder cuantificar algunos de los productos.

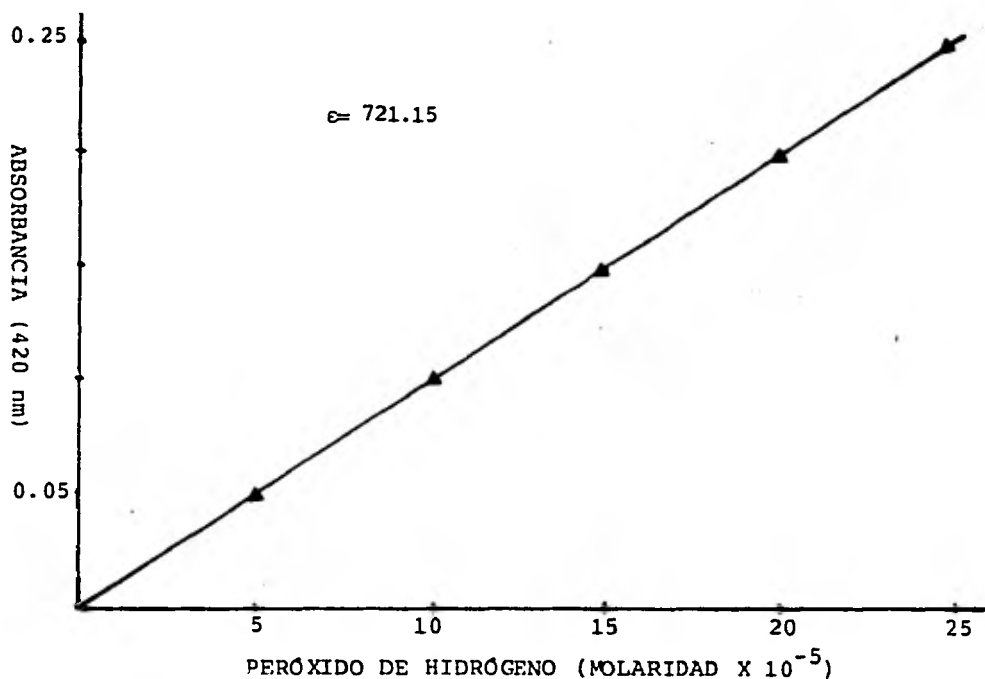


Figura 4. Curva de Calibración Para Peróxidos

Se sintetizaron sus ésteres metílicos de la manera ya descrita, usando como estándar interno ácido adípico 0.03 M, que no se cuenta entre los productos de radiólisis. Las muestras de calibración se corrieron en la misma columna que las experimentales y bajo las mismas condiciones (Figura 5).

Algunos de los ácidos carboxílicos usados como estándar no existen comercialmente, como el butantetracarboxílico, que se obtuvo irradiando con rayos  $\gamma$  una solución de ácido succínico 0.01 M libre de oxígeno a una dosis de 2 Mrad.

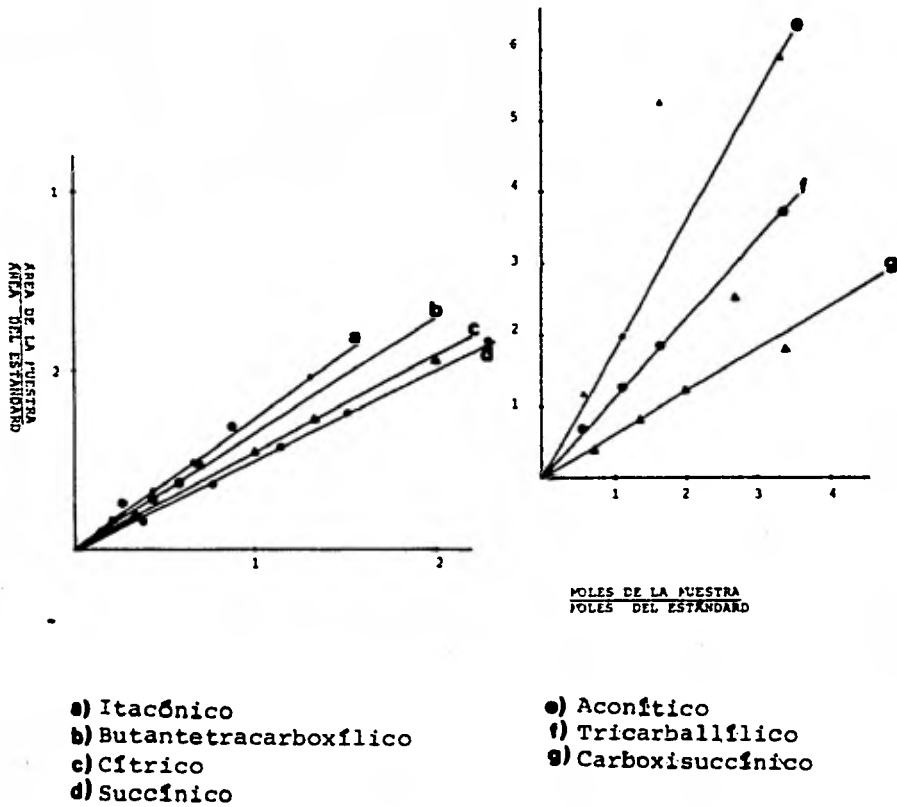


Figura 5. Curvas de Calibración de Ácidos Carboxílicos



## C A P Í T U L O V

### RESULTADOS

Los productos formados en las muestras irradiadas se describen conforme la secuencia seguida en el análisis químico. Dado que dependiendo del pH se les dio un tratamiento diferente, es necesario señalar que en las soluciones ácidas sólo se cuantificó el soluto remanente y se identificaron los ácidos di y tricarboxílicos producidos por la radiólisis y del ácido aconítico. Se puso mayor atención a las soluciones alcalinas, en las que se cuantificó el soluto remanente, así como el peróxido de hidrógeno, carbonilos totales y ácidos policarboxílicos resultantes. Se comprobó, mediante reacción con ninhidrina, la formación de aminoácidos en las soluciones de aconitato de amonio, pero no se identificaron.

#### Quantificación de Peróxido de Hidrógeno, Ácido Aconítico Remanente y Carbonilos Totales

Como se sabe, en las radiólisis de compuestos orgánicos se producen diversos gases, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , etc. (Spinks y Woods, 1976), cuya medición es indispensable para hacer un balance de material, que en esta investigación no fue posible hacer, porque no se identificaron ni cuantificaron los gases.

Mediante el coeficiente de extinción molar de la curva de peróxidos (Figura 4), se calculó el número de moléculas de peróxido de hidrógeno producidas por mililitro en cada una de las muestras de aconitato de amonio irradiadas (Figura 6). El valor  $G_0$  para la producción de peróxido de hidrógeno fue de al rededor de 0.7, valor normal para la radiólisis de agua tridestilada (Draganić y Draganić, 1971). En química de radiaciones, se define  $G$  como el número de moléculas sintetizadas o destruidas por cada 100 eV, y  $G_0$  como la intercepción con el eje de las ordenadas de la curva que une los valores de  $G$  correspondientes a cada una de las dosis de radiación.

Por trabajos previos (Negrón-Mendoza y Azamar-Barrios, 1980), se sabían los coeficientes de extinción molar de curvas de calibración para ácido aconítico a los dos pHs experimentales, siendo su valor de 259 para pH 2 y 192 para pH 8. Con ellos, se calculó el número de moléculas de ácido aconítico no destruidas por la radiación y se trazaron las curvas de  $G$  contra dosis de radiación (Figura 7).  $G_0$  fue igual a 5 para ambos pHs.

Se trazó la curva de absorbancia de carbonilos totales -- (aldehidos y cetonas) producidos a diferentes dosis (Figura 8) asumiendo que todos los carbonilos derivados de la 2:4-dinitrofenilhidracina tuvieran su máximo de absorbancia a 432 nm, como el derivado correspondiente a la acetona. Utilizando el coe ficiente de extinción molar de la curva de calibración para -

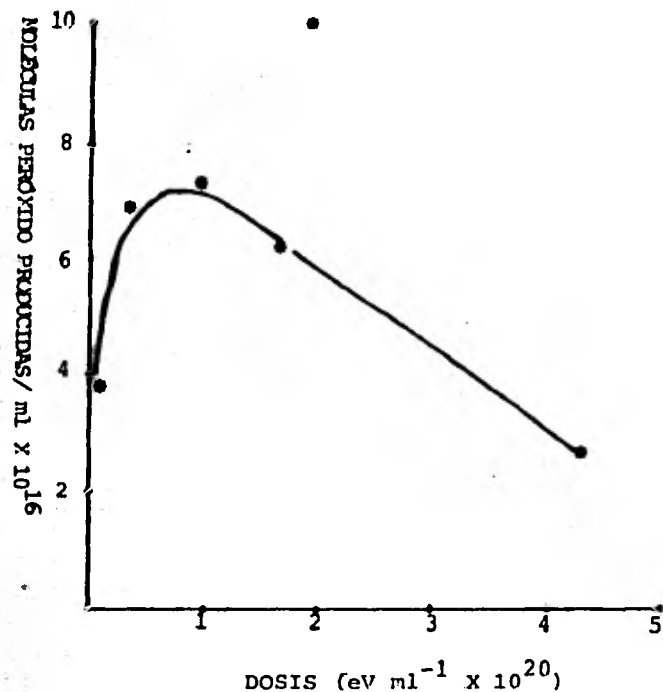


Figura 6. Curva de Producción de Peróxidos a Diferentes Dosis de Radiación.

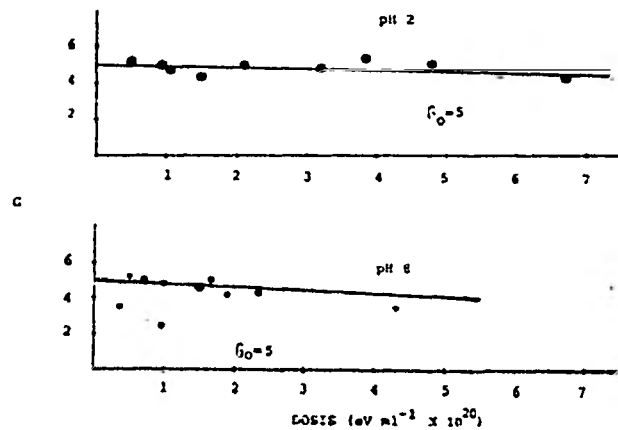


Figura 7. Curvas de G Para la Destrucción de Ácido Aconítico en Medio Acuoso Anoxigénico por Rayos  $\gamma$ .

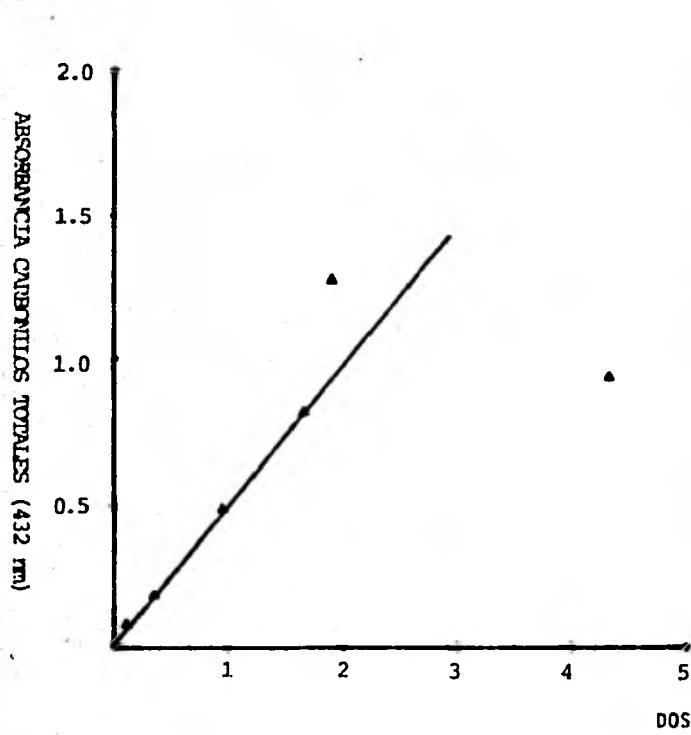


Figura 8. Gráfica de Absorbancia de Carbonilos Totales Producidos en las Muestras Irradiadas.

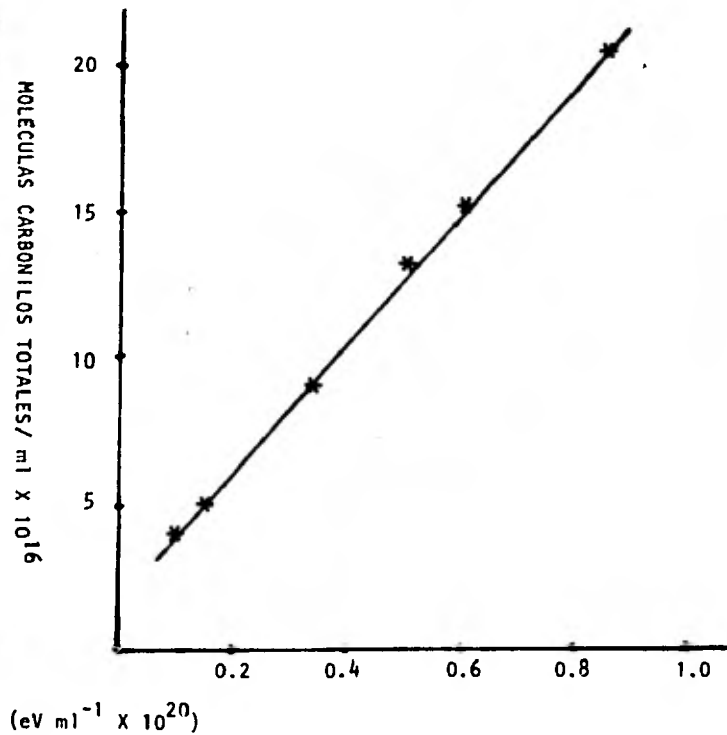


Figura 9. Gráfica del Número de Moléculas de Carbonilos Totales Producidas por Mililitro en las Soluciones Alcalinas Irradiadas.

carbonilos totales (Figura 3) y asumiendo que todos los medidos en las muestras experimentales tuviesen el mismo peso molecular que la acetona, se calculó el número de moléculas de carbonilos totales producidas por mililitro en cada muestra a diferentes dosis y se trazó la curva correspondiente (Figura 9).

#### Identificación y Cuantificación de Ácidos Policarboxílicos

La radiólisis y de soluciones diluidas anoxigénicas de ácido aconítico a ambos pH produce una gran cantidad de ácidos di y tricarboxílicos, demostrando que se realiza una interconversión debida a la enorme similitud estructural entre ellos.

Los cromatogramas de las Figuras 10 y 11 muestran que el efecto de la dosis a ambos pH se refleja, por un lado, como un aumento en el número de ácidos producidos y, por otro, como un incremento en el número de moléculas de productos de alto peso molecular, ya que el área bajo cada pico es proporcional a la concentración del compuesto correspondiente. En la columna cromatográfica utilizada a pH alcalino, los tiempos de retención de los ésteres metílicos de algunos ácidos son muy similares y aparecen sobrepuestos, como es el caso de los ácidos tricarboxílicos aconítico y tricarbalfílico, que aparecen bajo el mismo pico. Por ello, no fue posible cuantificar la cantidad de tricarbalfílico producido mediante su curva de calibración preparada por cromatografía de gases. En otros casos, los picos eran muy pequeños, como el correspondiente al succínico, o apare

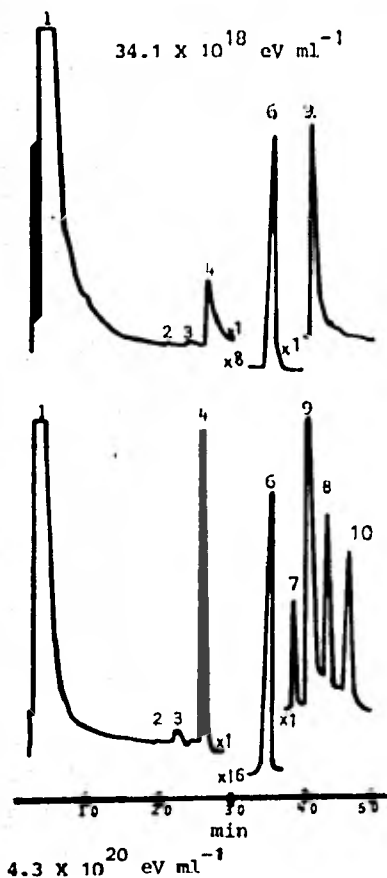


Figura 10. Cromatogramas de gases de los ésteres metílicos de los ácidos carboxílicos formados por la irradiación de aconitato de amonio 0.05 M a pH 8.

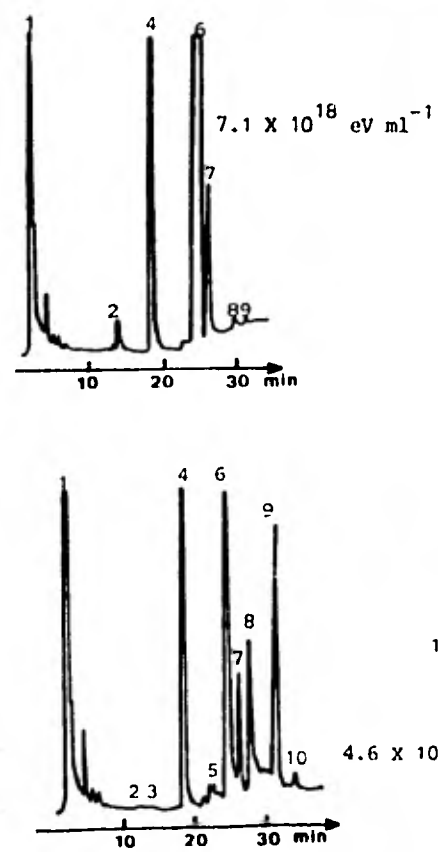


Figura 11. Cromatogramas de gases de los ésteres metílicos de los ácidos formados por la irradiación de ácido aconítico 0.05 M a pH 2.

- 1) Benceno
- 2) Ácido Succínico
- 3) Ácido Itacónico
- 4) Ácido Adípico (estándar interno)
- 5) Ácido Carboxisuccínico
- 6) Ácidos Aconítico y Tricarballílico
- 7) Ácido Cítrico
- 8) Ácido Isocítrico
- 9) Ácido Tricarboxílico Desconocido
- 10) Ácido Butantetracarboxílico

cían entre dos picos de tamaño muy diferente, como los correspondientes al adípico y al aconítico, lo cual obligaba a cambiar la atenuación del graficador del cromatógrafo, y provocaba que el pico correspondiente al carboxisuccínico no apareciera por ser demasiado pequeño. Los compuestos que no pudieron ser identificados por cromatografía de gases se identificaron mediante cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas.

El efecto del pH no fue muy grande, se produjeron en esencia los mismo ácidos carboxílicos, pero hubo una pequeña diferencia cuantitativa en cuanto a la abundancia de los diferentes productos (Figura 12).

A partir de los tiempos de retención de los ácidos, de coincidencias con estándares y de sus patrones de fragmentación en el espectrómetro de masas, se logró identificar con certeza la mayoría de los productos; algunos fueron pasados por alto debido a la pequeña cantidad en que se formaron o bien no fue posible identificarlos por falta de caracterización. En la Tabla 11 se enlistan los productos que se consideraron más relevantes, junto con algunos picos importantes de su espectro de masas y su tiempo de retención correspondiente a la técnica de cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas.

En la Figura 13 se presenta el espectro de masas del éster trimetílico del ácido cítrico junto con los picos correspondientes al aconítico, cítrico y un compuesto desconocido, cuyo espectro de masas no se posee.

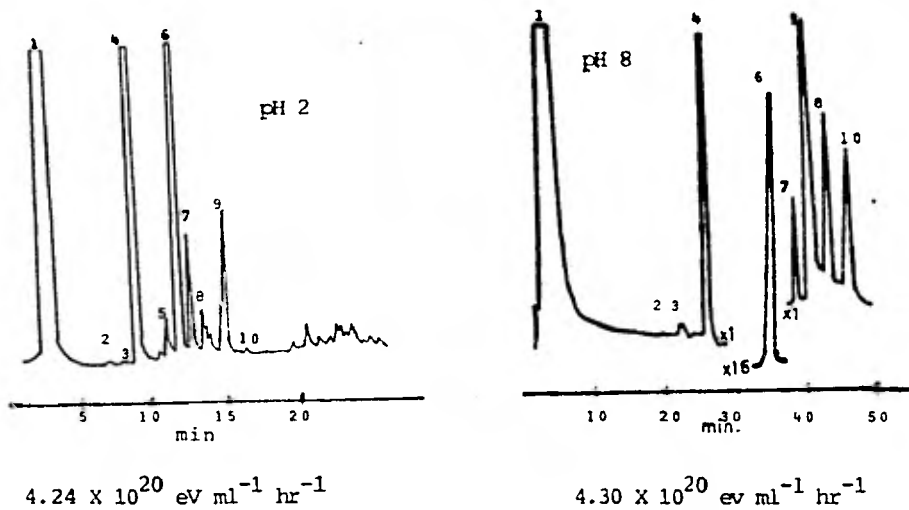


Figura 12. Pequeñas Diferencias en el Rendimiento de Ácidos Policarboxílicos en Función del pH. Las muestras se corrieron en diferentes columnas, a diferente atenuación y con diferentes velocidades de flujo del gas acarreador, pero se observa claramente la diferencia en rendimientos. Los picos con mayor tiempo de retención en el cromatograma de la muestra ácida no han sido identificados. Los números de los picos corresponden a la lista de la página anterior.

Tabla 11. Ácidos Policarboxílicos Producidos en la Radiólisis y de Aconitato de Amonio

Ácidos Policarboxílicos	Espectrometría de Masas (picos importantes)				Cromatografía de Gases (tiempo de retención, minutos)
Itacónico	159	143	127	99	14.3
Succínico	115	87	83	55	14.3
Carboxisuccínico	173	145	141	113	22.9
Tricarbalílico	187	159	127	99	23.8
Aconítico	185	157	125	97	26.6
Cítrico	203	175	143	101	29.3
Isocítrico	203	175	143	115	29.9
Butantricarboxílico	201	168	159	74	35.8
Butantetracarboxílico	259	211	199	171	42.1



Las curvas de calibración preparadas para ácidos di y tri-carboxílicos (Figura 5) se utilizaron para calcular el número de moléculas de ellos producidas por mililitro de muestra irradiada a diferentes dosis (Figura 14). La curva de calibración del ácido cítrico se utilizó también para el ácido isocítrico, porque su comportamiento es similar en la columna cromatográfica usada.

No se trazaron curvas de producción de moléculas contra dosis para todos los ácidos obtenidos porque no se disponía de datos confiables para todos los casos.

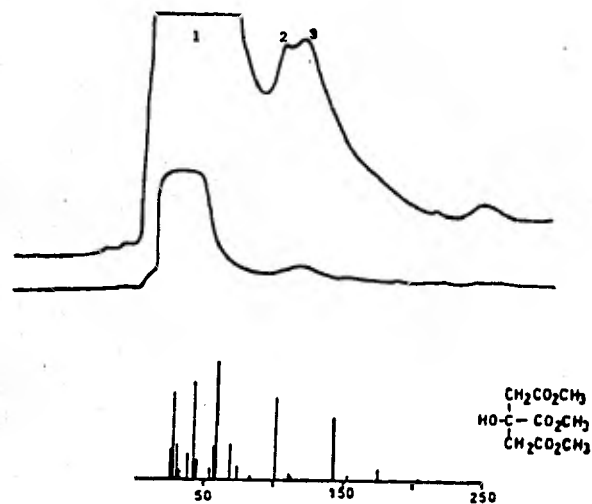
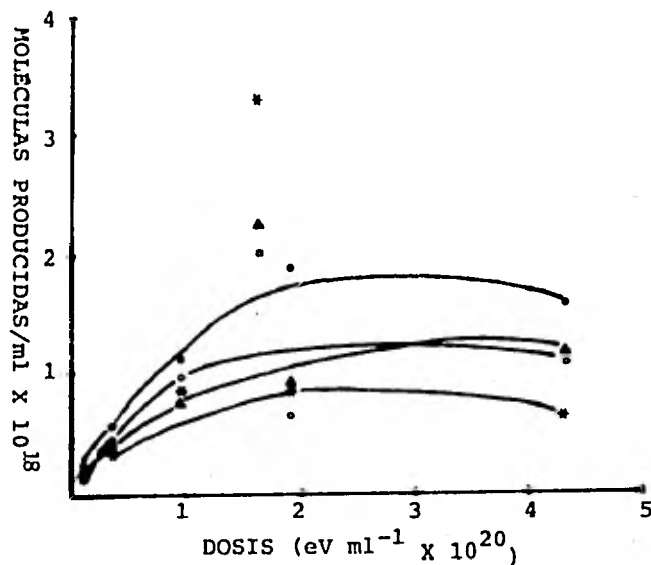


Figura 13. Espectro de Masas del Éster Trimetílico del Ácido Cítrico y Picos del Cromatograma Obtenido por Cromatografía de Gases Combinada con Espectrometría de Masa, Correspondientes al Ácido Aconítico (1), Ácido Cítrico (2) y Compuesto Desconocido (3)



- Ácido cítrico
- Ácido butantetracarboxílico
- ▲ Ácido isocítrico
- \* Ácido itacónico

Figura 14. Producción de Moléculas de Ácidos Policarboxílicos a Diferentes dosis

## C A P I T U L O VI

### DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

#### Ácidos Policarboxílicos Formados

Los resultados obtenidos comprueban que bajo las condiciones experimentales se produce una amplia variedad de ácidos - policarboxílicos a partir del ácido aconítico en solución acuosa sometido a la radiación  $\gamma$ . Los identificados por cromatografía de gases y cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas fueron: itacónico, succínico, carboxisuccínico, tricarbalfílico, cítrico, isocítrico, 1,2,4-butantricarboxílico y 1,2,3,4-butantricarboxílico. Más abajo se discuten fundamentalmente - los resultados correspondientes a las muestras alcalinas.

Las dosis de radiación empleadas fueron de  $6.8 \times 10^{18}$  a  $4.3 \times 10^{20}$  eV ml<sup>-1</sup>. Para cerciorarse de que los productos experimentales se habían formado por efecto de los rayos  $\gamma$  y no se trataba de contaminantes, se corrieron en el cromatógrafo - varias muestras sin irradiar, detectándose sólo ácido adípico (estándar interno agregado por motivos de análisis) y ácido aconítico. Sin embargo, en algunas de ellas se encontró también un pico correspondiente a un compuesto desconocido (pico 9 en la Figura 10), acompañante del ácido aconítico comercial recristalizado.

Destacan entre los productos tres intermediarios del ciclo de Krebs: succínico, cítrico e isocítrico. Por su semejanza estructural, es probable que se hayan formado otros integrantes de este ciclo metabólico.

Del succínico podrían derivarse fumárico y málico, pero dado que aquél es producto de radiólisis y su abundancia es pequeña, en el mejor de los casos éstos se habrían formado en cantidades tan pequeñas que sería difícil detectarlos.

Tampoco se hallaron los ácidos oxalosuccínico,  $\alpha$ -ceto-glutárico y oxalacético, poseedores de un grupo carbonilo. La presencia de este grupo funcional hace improbable su formación a partir del aconítico en el medio acuoso carente de oxígeno libre que se irradió. Por otro lado, estos cetoácidos son más inestables que otros ácidos carboxílicos en presencia de radiación.

Aunque resulta irrelevante para las condiciones de la Tierra primitiva, es posible que esos compuestos se formen al irradiar soluciones de ácido aconítico saturadas de oxígeno molecular.

A la dosis de radiación más baja ( $6.8 \times 10^{18}$  eV ml<sup>-1</sup>) aparecen en los cromatogramas sólo succínico, itacónico, tricarbálico y un ácido desconocido (picos 2, 3, 6 y 9 en la Figura 10). Con dosis más elevadas se forman también productos de mayor peso molecular, aumentando sensiblemente la cantidad de isocítrico y butantetracarboxílico.

Por problemas del método analítico, no puede concluirse

que el carboxisuccínico y el cítrico no se formaron a dosis bajas. Quizá no aparecen los picos de estos compuestos porque el primero se halla entre los correspondientes a adípico y aconítico, el segundo entre los de aconítico y el producto desconocido. En ambos casos los picos extremos son mucho más grandes que los intermedios, y las muestras tienen que correrse a una atenuación alta para que los picos de los compuestos más abundantes se impriman adecuadamente en el papel del graficador y el área bajo ellos sea estimada por el integrador automático.

La enorme diferencia existente entre el área de algunos picos y la del estándar interno hizo necesario recurrir a métodos manuales para medir las áreas. El integrador automático expresa el área bajo cada pico como por ciento de la suma de todos los picos. Así, el área porcentual correspondiente a los picos pequeños resulta ser en ocasiones menos confiable que la medición manual.

Las áreas de los picos medidos manualmente se calcularon siguiendo la técnica de Kaiser (Negrón-Mendoza, 1980), según la fórmula:

$$\text{Área} = \frac{H(I_{0.15} + I_{0.85})}{2}$$

donde H es la altura del pico,  $I_{0.15}$  el ancho del pico medido al 15% de la altura,  $I_{0.85}$  el ancho al 85% de la altura.

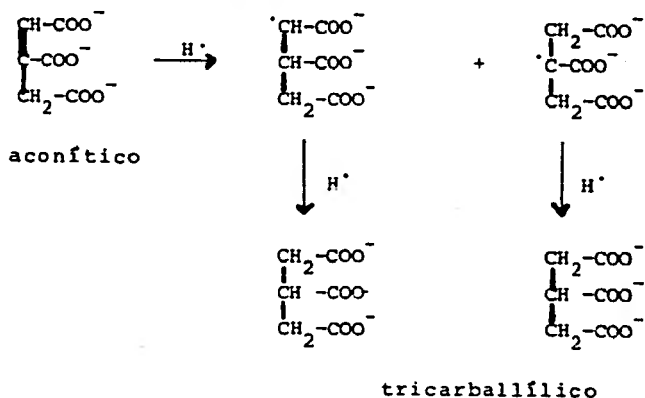
Las curvas de producción de ácidos carboxílicos a diversas dosis (Figura 14) se elaboraron utilizando las áreas medidas manualmente.

En las dos columnas cromatográficas utilizadas, el tricarbálico y el aconítico tienen un tiempo de retención lo suficientemente similar como para que aparezcan bajo el mismo pico. Así, no es posible saber directamente qué cantidad de tricarbálico se produjo a diferentes dosis. Es muy probable que haya sido el producto más abundante, por ser la forma saturada del ácido aconítico. El cítrico y el isocítrico también fueron dos de los más importantes a dosis altas.

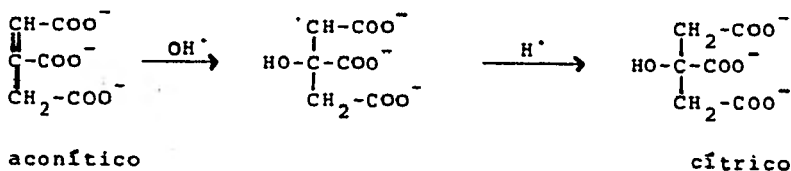
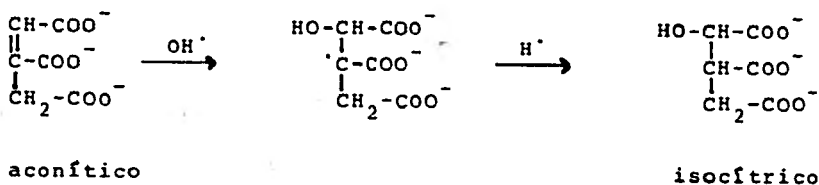
El compuesto cuya estructura se desconoce plantea un problema a resolver en trabajos posteriores: por un lado, aparece en algunas muestras de soluciones no irradiadas, pero, por otro, es un producto cuya abundancia se incrementa con la dosis de radiación. Por sus características cromatográficas podría pensarse que es un ácido tricarbálico similar al cítrico, pero la información disponible no es suficiente para extraer una conclusión.

No se han hecho estudios sobre los mecanismos de formación de los productos, pero se sugieren enseguida algunos posibles.

Los productos radiolíticos del agua ( $H^{\cdot}$ ,  $e_{ac}^{-}$ ,  $\cdot OH$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ) interactúan con el soluto mediante reacciones de adición y sustracción. El tricarbálico podría formarse por una reacción de adición que forma dos radicales diferentes a partir del aconitato:



Los ácidos cítrico e isocítrico podrían formarse por ataque del  $\cdot\text{OH}$  a la doble ligadura del aconfítico, seguido de la adición de  $\text{H}^+$ :



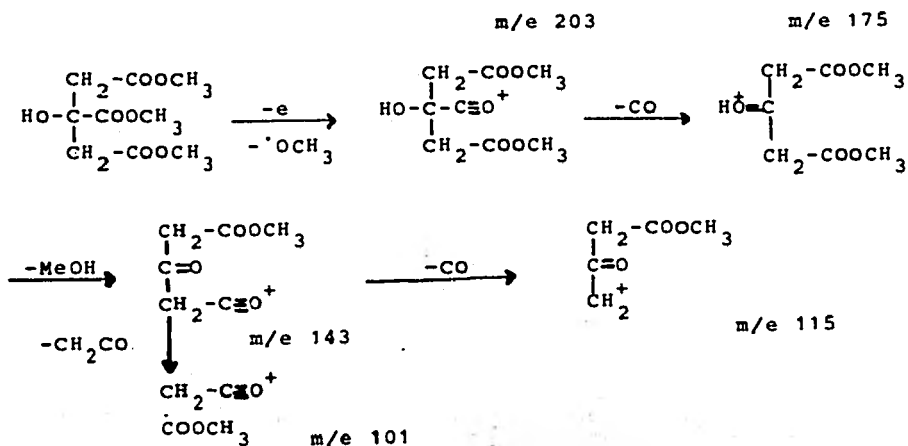
La formación de otros productos implica que el aconfítico pierda un carboxilo (para formar itacónico), pierda (succínico) o gane (butantetracarboxílico) una molécula de ácido acético, y adicione (butantricarboxílico) un metilo.

La formación de algunos compuestos se explica mejor a partir de los productos de radiólisis del aconítico. Por ejemplo, bastaría la adición de un carboxilo para que del succínico se derivara el carboxisuccínico.

Como la confirmación de la identidad de los productos se basó en estudios de espectrometría de masas por impacto electrónico, conviene discutir brevemente, para ilustrar el procedimiento, cómo se dedujo la estructura de uno de los ácidos carboxílicos.

En la técnica de cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas, aparece en las muestras irradiadas analizadas un compuesto cuyo tiempo de retención es 29.3 minutos; su espectro de masas presenta 5 picos importantes con una relación m/e de 203, 175, 143, 115 y 101.

Estos picos pueden explicarse fácilmente si se supone que el compuesto fragmentado inicial tenía la estructura del éster trimetílico del ácido cítrico:





De la misma manera se dedujo la estructura de los demás productos de radiólisis.

Aunque no se cuantificó la diferencia de rendimientos por efecto del pH y se desconoce el mecanismo responsable, es necesario recordar que a pH 2 el aconítico no tiene ninguno de sus carboxilos ionizado, mientras que a pH 8 están ionizados los tres carboxilos de casi el 100% del aconítico, y esto podría ser importante en las diferencias de rendimiento.

Por otro lado, el rendimiento de los productos radiolíticos del agua depende del pH. En medio ácido el  $e_{(ac)}$  es muy poco abundante, pues reacciona para formar  $H^+$ . En medio alcalino, en cambio, el  $e_{(ac)}$  es la especie dominante (Draganić y Draganić, 1971).

Se estimó espectrofotométricamente la cantidad de carbonilos totales producidos en función de la dosis de radiación. El método utilizado no distingue entre aldehídos y cetonas, pero se corrieron algunas muestras en el cromatógrafo de gases y se logró identificar la acetona como el producto más abundante. La curva de calibración para carbonilos totales se elaboró con diluciones de acetona por ser un compuesto cuyo manejo es más sencillo que el de otros aldehídos o cetonas. Al ser la acetona el producto más abundante, puede decirse que fue doblemente acertada la forma en que se elaboró la curva de calibración correspondiente.

La identificación de los aldehídos y cetonas producidos

servirá en el futuro para proponer posibles mecanismos de reacción.

La cantidad de carbonilos totales producidos a las 2 dosis más altas de radiación representadas en la Figura 8 sobrepasan el límite superior de efectividad del método de Johnson y Scholes (1954), quizá esta es la razón de que los 2 puntos correspondientes se hallen fuera de la recta ajustada.

El valor  $G_0$  para la producción de peróxidos fue de alrededor de 0.7, que es normal para la radiólisis del agua tridestilada (Draganić y Draganić, 1971). Esto significa que el soluto presente en ella (aconítico) no interfirió en la producción de peróxido de hidrógeno.

#### ¿Simula el Experimento las Posibles Condiciones Primitivas?

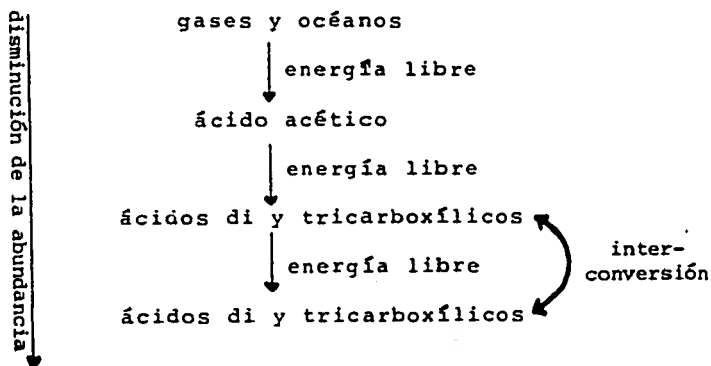
Las condiciones experimentales se establecieron intentando reproducir las aceptadas hoy como primitivas (ver pp. 26-38 y Capítulo II), es decir, se buscó ser coherente con la ortodoxia. Sin embargo, es muy difícil saber si efectivamente existieron esas condiciones en la Tierra primitiva; quizá las características de la hidrósfera y la atmósfera eran ligeramente diferentes y esta pequeña diferencia podría provocar variaciones no tan insignificantes en los resultados experimentales.

El primer punto a discutir sobre los parámetros experimentales es el uso de ácido aconítico como materia prima. ¿Por qué utilizar una molécula orgánica tan compleja, cómo se habría for

mado en ausencia de vida? La respuesta a la segunda parte de la pregunta es simple; a partir de sustancias menos complejas por síntesis abiótica. Pero la respuesta a la primera parte es un poco más problemática.

Miller (1957) obtuvo ácido acético a partir de los posibles constituyentes de la atmósfera y los océanos primitivos sometidos a descargas eléctricas. Más adelante, Negrón-Mendoza y Ponnamparuma (1976) sintetizaron, entre otros compuestos, ácido aconítico por radiólisis y de soluciones acuosas de ácido acético.

Es evidente que los gases atmosféricos y los océanos eran más abundantes que el ácido acético que luego se sintetiza. Este, a su vez, debería ser más abundante que el ácido aconítico. Así, podría plantearse el siguiente esquema, que representa sólo una de las múltiples vías de síntesis para esos compuestos:



El ácido aconítico es, entonces, un producto "terciario".

El experimento que se realizó para esta tesis representaría sólo la última parte del esquema. Por tanto, al irradiar el ácido aconítico se usa un compuesto que sería no sólo complejo, sino también poco abundante.

Aun bajo este razonamiento es imposible decidir si la concentración experimental (0.05 M) es muy alta o muy baja. Una pregunta más: ¿esa concentración simularía un ambiente localizado o uno ampliamente esparcido? Para un ambiente restringido la concentración parecería adecuada, pero para todos los océanos resultaría muy alta, si fueron tan voluminosos como los actuales.

Es razonable concluir que la concentración de ácido aconítico en las soluciones irradiadas puede aceptarse como simulación de las aguas primigenias. Por otro lado, a una concentración de 0.05 M la radiación no actúa directamente sobre el soluto, se deposita fundamentalmente en el agua para formar especies reactivas, que por reacciones secundarias con el soluto formarían productos estables.

Los pHs experimentales (2 y 8) representan el pH natural de la solución de aconítico y el de las aguas primigenias, respectivamente. En este caso también cabría la discusión sobre condiciones particulares y generales, pero basta con lo dicho líneas arriba.

El ajuste del pH de las soluciones alcalinas se realizó con soluciones acuosas de amoníaco.

Según Bada y Miller (1968), las concentraciones máxima y mínima del ión  $\text{NH}_4^+$  en los océanos podrían haber sido, respectivamente, 0.01 y 0.0027 M a 25° C.

En las soluciones experimentales alcalinas la concentración de ese ión fue de  $9.9 \times 10^{-7}$  M, varios órdenes de magnitud menor a la calculada por esos autores. Esta cantidad tan baja podría ser más conveniente que la sugerida por ellos, ya que el modelo de acreción homogénea de la formación del planeta (Walker, 1976, 1977b), predice una atmósfera secundaria con pequeñas cantidades de  $\text{NH}_3$  y mucho más  $\text{N}_2$ .

Por supuesto, el uso de agua tridestilada en las soluciones no intenta simular las condiciones primigenias, pero es necesario para evitar la introducción de contaminantes orgánicos.

Las muestras irradiadas carecían de oxígeno libre y otros gases. En cuanto al oxígeno, existen múltiples evidencias sobre su ausencia o poca abundancia en la atmósfera y océanos primitivos (ver pp. 30-32).

Las intensidades de dosis utilizadas ( $1.92 \times 10^{20}$  y  $6.83 \times 10^{18}$   $\text{eV ml}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ ) son demasiado altas comparadas con las probablemente presentes en la mayor parte de la Tierra primitiva, pero por razones obvias se requirieron resultados en tiempos cortos.

Según los cálculos de Keszthelyi (1976), la intensidad de dosis de radiación en el agua de mar hace  $4 \times 10^9$  años habría sido  $1.9 \times 10^9$   $\text{eV ml}^{-1} \text{ hr}^{-1}$  (ver Tabla 8 de esta tesis; se hizo la conversión a  $\text{eV ml}^{-1} \text{ hr}^{-1}$  del valor correspondiente al  $^{40}\text{K}$

en la penúltima columna). Si se consideran otros isótopos radioactivos ese valor aumentaría, aunque no más de un orden de magnitud.

Sin embargo, el valor calculado por Keszthelyi (1976) se refiere a la totalidad de los océanos primitivos y no a regiones localizadas.

En el Capítulo II se discutió extensamente la posibilidad de que durante los primeros  $10^9$  años del planeta hayan existido reactores nucleares naturales, con lo que la cantidad de energía ionizante en zonas particulares habría sido con toda seguridad mucho más cercana a la experimental.

La temperatura de las soluciones se mantuvo constante a  $20^{\circ}\text{C}$ . Sobre la temperatura de los océanos primitivos se sabe muy poco. Algunos autores han calculado temperaturas del orden de  $70^{\circ}\text{C}$  (Knauth y Epstein, 1976), mientras que otros proponen océanos fríos (Miller y Orgel, 1974). Entre ambos extremos, si gue siendo aceptable pensar en aguas templadas.

Puede concluirse que las condiciones experimentales simulan las condiciones primigenias tan razonablemente como muchos otros experimentos.

Importancia de los Ácidos Carboxílicos en la Evolución Química y su Posible Abundancia en la Tierra Primitiva

No obstante que se les ha considerado secundarios frente a otros compuestos, los ácidos carboxílicos están ampliamente distribuidos en el universo, testimonio de su temprana aparición en los procesos de síntesis y descomposición que se denominan evolución química.

Entre las moléculas interestelares se encuentra el ácido fórmico, el más sencillo de los carboxílicos. Aunque todavía no se ha detectado el acético, su síntesis a partir del fórmico y otras moléculas interestelares es probable.

Si en el futuro se descubre el ácido acético en el medio interestelar podría ser incluido en la tabla propuesta por Oró et al., como precursor de ácidos di y tricarboxílicos (ver Tabla 2 de esta tesis).

En la condrita carbonosa de Murchison se han encontrado 11 ácidos monocarboxílicos (Lawless et al., 1979) y 16 dicarboxílicos (Lawless et al., 1974). Hasta ahora, no se han publicado investigaciones que comprueben estos hallazgos, pero dadas las precauciones de los autores y la estructura de algunos de los ácidos, es de esperarse que esos compuestos no sean contaminantes ni artefactos producidos por las técnicas de extracción y análisis químico.

La posibilidad de que existan en el seno cometario diversos ácidos carboxílicos es fuertemente sugerida por los mode-

los de Iryine et al. (1980) y Wallis (1980), que predicen la presencia temprana de agua líquida en el interior de los cometas por el decaimiento de  $^{26}\text{Al}$  y otros isótopos de vida media corta. Probablemente, los volátiles cometarios disueltos en agua líquida y bajo la acción de radiación ionizante, darían por resultado, entre otros compuestos, ácidos carboxílicos.

La presencia de ácidos carboxílicos en los océanos primitivos puede deducirse tanto de su existencia en condritas carbonosas como de los numeros experimentos de simulación en que se han producido (ver Tabla 9).

¿Qué tan abundantes podrían haber sido estos compuestos en las aguas primordiales? No puede decirse nada con certeza, pero es posible avanzar algunas ideas especulativas.

Generalmente, se piensa que los aminoácidos fueron muy abundantes, porque en numerosos experimentos se obtienen en mayor cantidad que otros compuestos. En consecuencia, sería conveniente comparar sus rendimientos con los de ácidos carboxílicos para dar una primera respuesta a la pregunta planteada.

En el experimento de Miller (1957) los principales productos monoméricos fueron aminoácidos y ácidos carboxílicos. Si se suman los rendimientos correspondientes a ambos, resulta que los ácidos carboxílicos se produjeron en un rendimiento que casi duplica el de los aminoácidos.

Esto es sorprendente, más aún porque Miller utilizó una atmósfera reductora con cantidades apreciables de  $\text{NH}_3$  y porque



al disminuir la cantidad de este gas el rendimiento de aminoácidos sería todavía menor (Miller y Orgel, 1974, pp.88-89).

Los modelos más recientes sobre la atmósfera primitiva plantean que en el ambiente primigenio el  $\text{NH}_3$  y el ión  $\text{NH}_4^+$  - eran menos abundantes de lo que hasta hace unos años se creía, por lo que podría esperarse que se produjeran mayores cantidades de ácidos carboxílicos que de aminoácidos. Sin embargo, es necesario recordar que unos podrían servir como precursores de los otros.

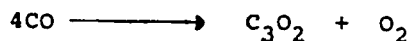
Por tanto, resulta aceptable afirmar que los ácidos carboxílicos fueron por lo menos tan abundantes como los aminoácidos en las aguas primitivas.

No se ha estudiado todavía la estabilidad de los ácidos carboxílicos en solución acuosa, pero sus características químicas indican que sus vidas medias serían incluso mayores que las de aminoácidos. Así, pudieron permanecer en los mares durante largos períodos de tiempo.

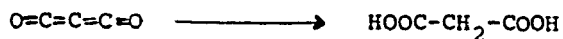
La estabilidad de los aminoácidos proteínicos es muy diferente. Los que tienen vidas medias mayores son los alifáticos. Por ejemplo, la alanina tiene una vida media de  $3 \times 10^9$  años a  $25^\circ\text{C}$  (Miller y Orgel, 1974).

Es posible que los iones carbonato y formato hayan sido los dos compuestos del carbono más abundantes en la "sopa primitiva" (Gabel, 1977). Como ambos son precursores de ácidos carboxílicos, éstos podrían haber sido relativamente abundantes.

En ausencia de  $H_2$ , el producto fotoquímico más importante de cantidades traza de CO en una atmósfera de  $N_2$  es el subóxido de carbono,  $C_3O_2$  (Gabel, 1977);



Este compuesto es muy reactivo, se polimeriza o reacciona con cualquier nucleófilo espontáneamente. En presencia de agua se convierte inmediatamente en ácido malónico:



Pero, ¿qué interés tiene esto para las condiciones iniciales del planeta y para la discusión sobre la abundancia de ácidos carboxílicos?

En un análisis reciente sobre la posible composición de la atmósfera primordial, Shimizu (1978) llegó a la conclusión de que en ella no habría existido casi hidrógeno, que escaparía hacia el espacio; poca agua, que se precipitaría para formar los océanos; y poco  $CO_2$ , que se disolvería en ellos. Sugiere que habría estado constituida por CO y  $N_2$  fundamentalmente, por lo que se habría producido fácilmente y en grandes cantidades  $C_3O_2$ .

Aunque este modelo de atmósfera primitiva sería apoyado por muy pocos investigadores, se cita aquí sólo como una forma más de responder a la cuestión de la abundancia de los ácidos carboxílicos, pues el malónico formado a partir del  $C_3O_2$  podría ser precursor de ácidos di y tricarboxílicos más complejos.

### ¿Qué Significan los Resultados en el Contexto del Origen de la Vida?

Se parte de la suposición, avalada por la discusión precedente, de que en las aguas primordiales había ácido aconítico. Bajo las posibles condiciones primigenias éste se habría convertido en otros ácidos di y tricarboxílicos, que a su vez podrían haber sido precursores en la síntesis abiótica de otros compuestos.

Las múltiples funciones que los ácidos carboxílicos desempeñan en los seres vivos actuales hacen pensar que su participación en los procesos metabólicos se remonta seguramente a etapas muy tempranas de la evolución del metabolismo. Estos compuestos son no sólo precursores metabólicos de diversas moléculas (isoprenoides, aminoácidos, vitaminas, porfirinas, ácidos grasos y pirimidinas), sino que también se usan como fuente de energía en rutas cíclicas (ciclo de Krebs, ciclo del citramalato) y no cíclicas (algunos procariontes fosforilan a nivel de sustrato varios ácidos carboxílicos). Los ácidos carboxílicos forman también un ciclo metabólico biosintético, el ciclo del glioxilato, cuya "finalidad" es proporcionar al ciclo de Krebs ácidos de 4 átomos de carbono que se han utilizado en la biosíntesis (Rabin et al., 1965; Broda, 1975; Brock, 1979; King, 1980; Baldwin y Krebs, 1981).

Quizá los ácidos carboxílicos sintetizados abióticamente fueron, dada su gran estabilidad que les habría permitido perma

necer en solución durante largos períodos de tiempo, también fuente de carbono y energía para los primeros eubiontes, surgidos tras un largo proceso de evolución de sistemas abiertos con separación de fase.

Cabría sugerir incluso que los ácidos di y tricarbónicos se integraron, como tantos otros compuestos, a los protobiontes en evolución y participaron en las reacciones sencillas que antecedieron el metabolismo. Si se asumiera que se integraron al metabolismo en etapas avanzadas de la evolución biológica sería muy difícil explicar las diversas funciones que cumplen y su presencia tanto en procariontes anaerobios como en eucariotes. Cuando una característica biológica es común a organismos con diferente nivel de organización, es válido suponer que los organismos ancestrales ya la poseían en parte o en su totalidad. Por supuesto, aquí se hace referencia sólo a las reacciones más sencillas en que participan los ácidos carboxílicos.

Sin embargo, interpretaciones como la de Gánti (1975) son inaceptables. Este autor concluye, a partir de los resultados de Negrón-Mendoza y Ponanmperuma (1976) (ver Tabla 9 de esta tesis), que el ciclo de Krebs puede realizarse bajo condiciones a bióticas, sin participación de enzimas.

La complejidad de este ciclo metabólico (ver Figura 15), que además no existe en los procariontes anaerobios obligados, hace absurdo este planteamiento.

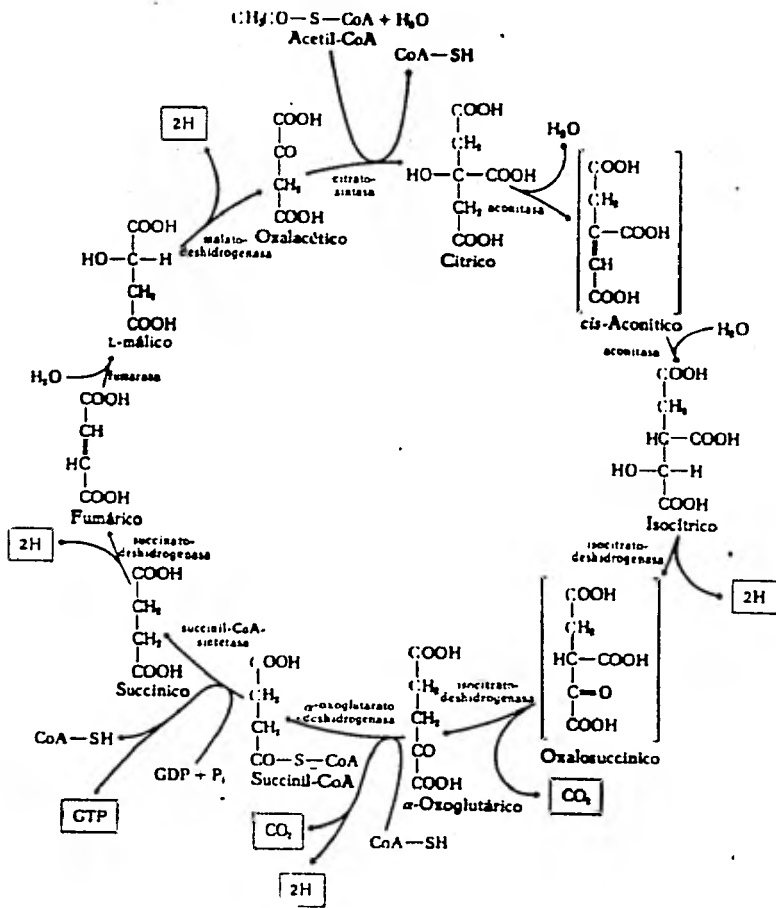


Figura 15. Ciclo de Krebs o de los Acidos Tricarboxílicos

Con sólo recordar qué ocurre en los experimentos que Gánti malinterpreta, se derrumba su conclusión. Bajo los efectos de los rayos y el ácido acético en solución acuosa se dimeriza y trimeriza y da ácidos di y tricarboxílicos (Negrón-Mendoza y Ponnamperuma, 1976). Por otro lado, cuando se irradian ácidos di y tricarboxílicos en solución acuosa se realiza una interconversión, como muestran los resultados de Negrón-Mendoza y Ponnamperuma (1978b), Negrón-Mendoza et al. (1980) y los de esta tesis.

¿Quiere esto decir que en las soluciones irradiadas se forma un ciclo de Krebs? No, en absoluto. Lo único que significa es que se forman varios de los intermediarios de este ciclo metabólico.

Aun en el caso hipotético de que al irradiar uno de los intermediarios de ese ciclo se produjeran todos los demás, cosa que no ha sucedido en ninguno de los experimentos hasta hoy realizados, esto no diría nada sobre el origen de este complejo ciclo bioenergético, pues el metabolismo no es una suma aritmética de partes aisladas. Por otro lado, sólo un desconocimiento del metabolismo puede llevar a suponer que un ciclo metabólico podría haber surgido por efecto de la radiación ionizante en la solución acuosa y que luego fue introducido al seno de los seres vivos.

Puede argumentarse que el ciclo de Krebs apareció relativamente tarde en la evolución del metabolismo, ya que no existe

en los procariontes anaerobios estrictos.

Un análisis reciente sobre la evolución de los ciclos metabólicos sugiere que en la evolución del ciclo de Krebs se utilizaron mecanismos ya existentes relacionados con otras funciones (Baldwin y Krebs, 1981).

Probablemente, el equívoco de Gánti se debe a que en el ciclo de Krebs un ácido se transforma en otro de manera aparentemente sencilla -que deja de serlo por la participación de enzimas- por pérdida o ganancia de agua, pérdida de hidrógeno o de dióxido de carbono. Pérdidas o ganancias que en una solución acuosa irradiada pueden ser provocadas por reacciones de adición y sustracción de los productos radiolíticos del agua con el soluto. Pero la similitud es sólo aparente, comparable a la que existe entre un humano y su imagen en piedra.

El problema del origen del metabolismo, que no se pretende discutir en este trabajo, es sumamente complejo. De ahí que resulten comprensibles algunas de las simplificaciones que se han hecho para tratar de abordarlo. Desde 1955 Yčas había planteado la idea de un "océano metabolizante" en que ocurrirían reacciones cíclicas. Este tipo de planteamientos dependen de la suposición de que operan los mismos principios en el microcosmos (en este caso las reacciones metabólicas cíclicas) y en el macrocosmos (por ejemplo, el ciclo del agua, el movimiento de los mares y la atmósfera formando corrientes de convección, etc.). Suposición que conduce a no advertir la especificidad de los fenóme -

nos biológicos, que si bien no violan las leyes físicas y químicas tampoco surgen de manera directa de lo físico y lo químico, sino que son necesarios procesos de transición evolutiva.

Las primeras rutas metabólicas debieron haber surgido en el seno de sistemas integrales sometidos a un proceso de protección natural durante millones y millones de años, tal como ha sido discutido por Oparin (ver pp. 58-72 de esta tesis).

Las reacciones cíclicas que ocurren en el metabolismo energético son una clase de estado dinámico y pueden ser consideradas como un fenómeno cualitativamente nuevo y característico de la vida; probablemente son la característica más peculiar de la vida terrestre y no se encuentran fuera de la célula (Broda, 1975).

Es instructivo revisar las ideas de otros autores para mostrar lo común que es la idea de un "metabolismo primitivo" en solución acuosa, surgido directamente de la síntesis abiótica.

En diversos artículos Buvet y colaboradores (Buvet, 1974, 1978; Buvet y Stoetzel, 1976) defienden la posibilidad de asimilar lo que ocurre en los experimentos de síntesis abiótica con lo que ocurre en el metabolismo. Así -según ellos- tanto en los experimentos como en el metabolismo se forman más o menos los mismos productos, que representan sólo algunas de las innumerables posibilidades de la química del carbono. Esta coincidencia se debería a la actuación de principios y condiciones comunes que controlarían los procesos que conducen a ambos grupos de resultados. Bajo esta argumentación Buvet y Stoetzel (1976)



concluyen:

"La concordancia observada entre los productos formados en los sistemas vivientes y en los modelos experimentales de la evolución química prueba, en primer lugar, que la estructura general del metabolismo bioquímico, es decir, - las reacciones que lo componen y la manera en que están ensambladas, no está determinado enzimática y genéticamente, ya que en los modelos experimentales de la evolución química no se dispone de enzimas e información genética. La convergencia observada entre todos los resultados puede derivarse sólo de condiciones comunes. La más obvia de estas condiciones reside en el hecho de que ambos conjuntos de procesos ocurren en medios acuosos condensados; - por tanto debemos considerar la idea de que el metabolismo bioquímico debe su estructura principalmente a efectos de solvatación y a la reactividad del agua líquida. En segundo lugar, con respecto al origen de la vida, esto implica que en los medios acuosos de la Tierra primitiva habría existido un metabolismo primordial similar al bioquímico en algunos de sus aspectos esenciales, tales como sus elecciones y ensamblajes de procesos elementales".

Podría decirse -sin que esto constituya una exageración- que esta clase de planteamientos lo que hacen es eliminar la necesidad de evolución, pues las rutas metabólicas se consideran, en cuanto a sus intermediarios y secuencias, una expresión de la potencialidad de la química acuosa de los compuestos orgánicos.

Por otro lado, habría que recordar que en los experimentos de simulación se forman también infinidad de monómeros que no existen en los seres vivos, así como polímeros muy diferentes a los biológicos. El argumento de que tanto en los experimentos de simulación como en el metabolismo se forman más o menos los mismos compuestos, tiene un carácter tautológico, pues si los primeros seres vivos surgieron a partir de los sistemas que se formaron con la materia orgánica sintetizada abióticamente, es lógico

suponer que los primeros seres vivos no iban a cambiar después, de manera radical, los compuestos que participan en el metabolismo. Es decir, la concordancia que apuntan Buvet y colaboradores se explica mejor por un proceso evolutivo que tiene continuidad y rupturas.

La necesidad de hallar principios comunes a ambos procesos los lleva a pasar por alto una particularidad del metabolismo: el "trabajo" que realizan los organismos tiene como fuente directa energía química proveniente del ATP, no de descargas eléctricas, radiación ionizante u ondas de choque, formas de energía usadas en los experimentos de simulación.

Aunque algunos de los planteamientos que avanzan Buvet y colaboradores pueden ser útiles para saber cómo surgieron las primeras reacciones premetabólicas, ideas similares llevaron a creer en los años 1930s que el formaldehído era el primer paso en la síntesis autotrófica de azúcares a partir de dióxido de carbono, sólo porque a partir del formaldehído en solución alcalina se forman azúcares, y porque al irradiar con luz ultravioleta  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$  se produce formaldehído (experimento de Baly, citado por Haldane, 1929). Estas ideas obstaculizaron la comprensión de la fijación fotosintética de dióxido de carbono, por lo que deben servir como una advertencia contra el intento de derivar lo biológico directamente de lo físico y químico.

## BIBLIOGRAFÍA

- AGUILAR-DÍAZ, C. y RAMÍREZ-REYES, C. 1981. Tesis Conjunta de Licenciatura en Preparación: "Radiólisis y del Ácido Succínico en Medios Ácido y Alcalino", realizada en el Centro de Estudios Nucleares, UNAM, en el Laboratorio de Química de Radiaciones, bajo la dirección de la Dra. Alicia Negrón Mendoza.
- AKABORI, S. 1959. "On the Origin of the Fore-Protein". En A. I. Oparin et al. (eds.). The Origin of Life on the Earth. Pergamon Press, Oxford, pp. 189-196.
- ALLEN, W.V. y PONNAMPERUMA, C. 1967. "A Possible Prebiotic Synthesis of Monocarboxylic Acids". Curr. Mod. Biol. 1, 24-28.
- ANDERS, E. 1973. "Interstellar Molecules: Formation in Solar Nebulae". En M. A. Gordon y L.E. Snyder (eds.). Molecules in the Galactic Environment. Wiley, New York, pp. 429-442.
- ANDERS, E. et al. 1974. "Catalytic Reactions in the Solar Nebula: Implications for Interstellar Molecules and Organic Compounds in Meteorites". En J. Oró et al. (eds.). Cosmochemical Evolution and the Origins of Life. Volume I. D. Reidel Publ. Co., Dordrecht-Holland, pp. 57-67.
- ANDERS, E. y OWEN, T. 1977. "Mars and Earth: Origin and Abundances of Volatiles". Science 198, 453-465.
- APT, K.E. et al. 1978. "Recherche D'Autres Sites-Search for Other Sites". En Les Reacteurs de Fission Naturels. Agence Internationale de l'Energie Atomique, Vienne, pp. 677-689.
- AWRAMIK, S.M. et al. 1981. Science (en prensa).
- BADA, J.L. y MILLER, S.L. 1968. "Ammonium Ion Concentration in the Primitive Ocean". Science 159, 423-435.
- BAHADUR, K. 1954. "Photosynthesis of Amino-Acids from Paraformaldehyde and Potassium Nitrate". Nature 173, 1141.
- BALDWIN, J.E. y KREBS, H. 1981. "The Evolution of Metabolic Cycles". Nature 291, 380-382.
- BAR-NUN, A. et al. 1970. "Shock Synthesis of Amino Acids in Simulated Primitive Environments". Science 168, 470-473.
- BAR-NUN, A. y TAUBER, M.E. 1972. "Thunder: Shock Waves in Prebiological Organic Synthesis" Space Life Sci. 3, 252-259.
- BAR-NUN, E. et al. "Could Life Have Evolved in Cometary Nuclei?". Enviado a Nature.
- BERNAL, J.D. 1949. "The Physical Basis of Life". Proc. Phy. Soc. 62A, 537-558.

- BERNAL, J.D. 1967. The Origin of Life. World, Cleveland. En esta obra se presentaron por primera vez en inglés los trabajos originales de Oparin (1924) y Haldane (1929) como Apéndices I y II, respectivamente.
- BONNER, W.A. 1972. "Origins of Molecular Chirality". En C. Ponnamperuma (ed.) Exobiology. North-Holland, Amsterdam, pp. 170-234.
- BREGER, I.A. et al. 1972. "Occurrence and Significance of Formaldehyde in the Allende Carbonaceous Chondrite". Nature 236, 155-158.
- BROCK, T.D. 1979. Biology of Microorganisms. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- BRODA, E. 1975. The Evolution of Bioenergetic Processes. Pergamon Press, Oxford.
- BROOKS, J. y SHAW, G. 1974. Origin and Development of Living Systems. Academic Press, London.
- \_\_\_\_\_. 1978. "A Critical Assessment of the Origin of Life". En H. Noda (ed.). Origin of Life. Center for Academic Publications, Japan, pp. 597-606.
- BULL, R.K. 1980. "Superheavy-Element Fission Tracks in Iron Meteorites". Nature 287, 565.
- BUVET, R. 1974. "Pre-Enzymic Emergence of Biochemical Metabolism". En K. Dose et al. (eds.). The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry. Plenum Press, New York, pp. 41-52.
- \_\_\_\_\_. 1978. "Compared Energetics of Primordial and Biological Metabolism". En H. Noda (ed.) op. cit. pp. 411-420.
- \_\_\_\_\_ y STOETZEL, P. 1976. "Chemical Evolution and Energetics of Reactions in Aqueous Solutions on the Primitive Earth". Origins of Life 7, 93-107.
- CALVIN, M. 1975. "Chemical Evolution". Am. Scientist 63, 169-177.
- CAMERON, A.G.W. 1978. "Physics of the Primitive Solar Nebula and of Giant Gaseous Protoplanets. En T. Gehrels (ed.). Protostars and Planets. The University of Arizona Press, Tucson, pp. 453-487.
- \_\_\_\_\_. 1979. "From Nucleosynthesis to the Earth: Origin of the Planets and of the Earth". En L. Motz (ed.). The Rediscovery of the Earth. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 51-58.
- CASTILLO-ROJAS, S. 1981. Tesis de Maestría en Preparación: "Radiólisis y de Ácido Máfico en Medio Ácido", realizada en el Centro de Estudios Nucleares, UNAM, en el Laboratorio de Química de Radiaciones, bajo la dirección de la Dra. Alicia Negrón Mendoza.

- CLOUD, P.E. 1968. "Atmospheric and Hydrospheric Evolution on the Primitive Earth". Science **160**, 729-736.
- \_\_\_\_\_. 1972. "A Working Model of the Primitive Earth". Am. Jour. Sci. **272**, 537-548.
- \_\_\_\_\_. 1973. "Paleoecological Significance of the Banded Iron Formation". Econ. Geol. **68**, 1135-1143.
- \_\_\_\_\_. 1976. "Beginnings of Biospheric Evolution and Their Biogeochemical Consequences". Paleobiology **2**, 351-387.
- CRONIN, J.R. et al. 1980. "Amino Acids of the Murchison Meteorite". En P.H. Hare et al. (eds.). Geochemistry of Amino Acids. Wiley, New York, pp. 153-168.
- CHADA, M.S. et al. 1978. "A Possible Prebiotic Synthesis of Thymine". En H. Noda (ed.). op. cit., pp. 199-204.
- DABRIO, M.B. 1971 y 1973. Cromatografía de Gases. Tomos I y II. Alhambra, Madrid.
- DEAMER, D.W. y ORO, J. 1980. "Role of Lipids in Prebiotic Structures". BioSystems **12**, 167-175.
- DEBORIN, G.A. y SOROKINA, A.D. 1974. "Phospholipid Monolayers as a Prototype of Biological Membranes". En K. Dose et al. (eds). op. cit., pp. 59-67.
- DESCHREIDER, A.R. 1958. "Photosynthesis of Amino Acids". Nature **182**, 528.
- DIMROTH, E. y KIMBERLEY, M.M. 1976. "Precambrian Atmospheric Oxygen" Evidence in the Sedimentary Distributions of Carbon, Sulfur, Uranium, and Iron". Ca. J. Earth Sci. **13**, 1161-1185.
- DODD, R.E. 1962. Chemical Spectroscopy. Elsevier, Amsterdam.
- DONN, B. 1972. "Organic Molecules in Space". En C. Ponnampuruma (ed.). op. cit., pp. 431-448.
- DRAGANIC, I. y DRAGANIC, Z. 1971. The Radiation Chemistry of Water. Academic Press, New York.
- \_\_\_\_\_. 1978. "Radiation-Chemical Aspects of Primordial Organic Synthesis on the Primitive Earth and in Extraterrestrial Physico-Chemical processes". Acta Astronomica (en prensa).
- \_\_\_\_\_. 1979. "Radioactivity and Radiation-Chemistry on the Early Earth". En C. Archundia (ed.). Conferencias Plenarias del II Simposio Sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones. Centro de Estudios Nucleares, UNAM, México, pp. 50-72.

- DRAGANIC, I. y DRAGANIC, Z. 1980. "Radiation-Chemical Aspects of Chemical Evolution and Radiation Chemistry of Simple Cyano-Compounds". Radiat. Phys. Chem. 15, 195-201.
- DRAGANIC, I. et al. 1977a. "Infrared Spectral Characterization of Peptidic Material Produced by Ionizing Radiation in Aqueous Cyanides". J. Mol. Evol. 10, 103-109.
- DRAGANIC, Z. et al. 1977b. "Evidence for Amino Acids in Hydrolysates of Compounds Formed by Ionizing Radiations. I. Aqueous Solutions of HCN, NH<sub>4</sub>CN, and NaCN". Origins of Life 8, 371-376.
- DRAGANIC, I. et al. 1977c. "Evidence of Amino Acids in Hydrolysates of Compounds Formed by Ionizing Radiations. II. Aqueous Solutions of CH<sub>3</sub>CN, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN". Origins of Life 8, 377-382.
- DRAGANIC, Z. et al. 1980. "The Radiolysis of Aqueous Ammonium Cyanide: Compounds of Interest to Chemical Evolution Studies". J. Mol. Evol. 15, 239-260.
- DURHAM, J.W. 1978. "The Probable Metazoan Biota of Precambrian as Indicated by the Subsequent Record". Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 6, 21-42.
- EIGEN, M. 1971. "Selforganization of Matter and the Evolution of Biological Macromolecules". Naturwiss. 58, 465-523.
- EIGEN, M. y SCHUSTER, P. 1979. The Hypercycle. A Principle of Natural Self-organization. Springer-Verlag, Berlin.
- EISENBERG, G.M. 1943. "Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide". Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Ed. 13, 327-328.
- EMA, K. y MASUDA, T. 1980. "Formation of Amino Acids from Organic Acids by  $\gamma$ -Irradiation and Effects of Scavengers". Technology Reports of the Osaka University 30, 312-318.
- FARLEY, J. 1977. The Spontaneous Generation Controversy from Descartes to Darwin. Johns Hopkins Univ. Press, Baltimore.
- FERRARI, G. y CULTERA, R. 1960. "Sul Meccanismo della Sintesi di Amminoacidi. Nota II". Gazz. Chim. Ital. 90, 1637-1644.
- FIELD, G.B. et al. 1978. Cosmic Evolution. Houghton Mifflin, Boston.
- FLEGMANN, A.W. y SCHOLEFIELD, D. 1978. "Thermodynamics of Peptide Bond Formation at Clay Surface". J. Mol. Evol. 12, 101-112.
- FLETT, M. 1970. "The Theoretical Basis of Infrared Spectroscopy". En F. Scheinmann (ed.). An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds, Vol 1. Pergamon Press, New York, pp. 109-43.

- FOLSOME, C.E. et al. 1971. "Heterocyclic Compounds Indigenous to the Murchison Meteorite". Nature 232, 108-112.
- FOX, S.W. 1976. "The Evolutionary Significance of Phase-Separated Micro-systems". Origins of Life 7, 49-68.
- FOX, S.W. y HARADA, K. 1961. "Synthesis of Uracil Under Conditions of a Thermal Model of Prebiological Chemistry". Science 133, 1923-1924.
- FOX, S.W. y DOSE, K. 1977. Molecular Evolution and The Origin of Life. Marcel Dekker, New York.
- FOX, S.W. et al. 1955. "Pyrosynthesis of Aspartic Acid and Alanine from Citric Acid Cycle Intermediates". J. Amer. Chem. Soc. 77, 1040-1049.
- GABEL, N.W. 1977. "Chemical Evolution: A Terrestrial Reassessment". Prog. Mol. Subcell. Biol. 5, 145-172.
- GABEL, N.W. y PONNAMPERUMA, C. 1967. "Model for the Origin of Monosaccharides". Nature 216, 453-455.
- GANTI, T. 1975. "Organization of Chemical Reactions Into Dividing and Metabolizing Units: The Chemotons". BioSystems 7, 15-21.
- GARRISON, W. M. et al. 1951. "Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions by Ionizing Radiation". Science 114, 416-418.
- \_\_\_\_\_. 1952. "High Energy Helium-Ion Irradiation of Formic Acid in Aqueous Solution". J. Amer. Chem. Soc. 74, 4216.
- \_\_\_\_\_. 1953. "High Energy Helium-Ion Irradiation of Aqueous Acetic Acid Solutions". J. Amer. Chem. Soc. 75, 2459-2464.
- \_\_\_\_\_. 1955. "Indirect and Direct Action of Heavy Particle Radiation on Acetic Acid in Aqueous Solutions". J. Amer. Chem. Soc. 77, 2720-2727.
- \_\_\_\_\_. 1958. "Synthesis of Products of Higher Molecular Weight in the Radiolysis of Aqueous Solutions of Formic Acid". Radiation Research 9, 647-659.
- GENTRY, R.V. et al. 1976. "Evidence for Primordial Superheavy Elements". Phys. Rev. Letters 37, 11-15.
- GETOFF, N.G. et al. 1960. "Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions Under the Influence of Radiation". Tetrahedron Lett., No. 18, 17-23.
- GOLDANSKII, V.I. 1977. "Interstellar Grains as Possible Cold Seed of Life". Nature 269, 583-584.

GRAHAM, L.R. 1976. Ciencia y Filosofía en la Unión Soviética. Siglo Veintiuno de España Editores, Madrid.

GRIFFITH, E.J. et al. 1977. "Phosphorous: a Key to Life on the Primitive Earth". Origins of Life 8, 71-85.

HALDANE, J.B.S. 1929. The Origin of Life. En J.D. Bernal op.cit., Apéndice II.

HARADA, K. y HARE, P.E. 1980. "Analyses of Amino Acids from the Allende Meteorite". En P.H. Hare et al. (eds.). op.cit., pp. 169-181.

HARGREAVES, W.R. y DEAMER, D.W. 1978. "Origin and Early Evolution of Bilayer Membranes". En D.W. Deamer (ed.). Light Transducing Membranes. Structure, Function and Evolution. Academic Press, New York, pp. 23-59.

HARGREAVES, W.R. et al. 1977. "Synthesis of Phospholipids and Membranes in Prebiotic Conditions". Nature 266, 78-80.

HASSELSTROM, T. y HENRY, M.C. 1956. "New Synthesis of Oxalic Acid". Science 123, 1038-1039.

HERBST, E. 1978. "The Current State of Interstellar Chemistry of Dense Clouds". En G.T. Gehrels (ed.). op.cit., pp. 88-99.

HEYNS, K. y PAVEL, K. 1957. "Thermal Transformation Products of Amino Acids/ Thermische Umwandlungsprodukte von Aminosäuren". Z. Naturforsch. 12b, 97-109.

HOLLAND, H.D. 1962. "Model for the Evolution of the Earth's Atmosphere". En Petrologic Studies: A Volume to Honor A.F. Buddington. Geological Society of America, New York, pp. 447-477.

\_\_\_\_\_. 1974. "Aspects of the Geologic History of Seawater". En J. Oró et al. (eds.). op.cit., pp. 87-91.

\_\_\_\_\_. 1978. The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. Wiley, New York.

HOLZER, G. y ORO, J. 1979. "The Organic Composition of the Allan Hills Carbonaceous Chondrite (77306) as determined by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Other Methods". J. Mol. Evol. 13, 265-270.

HOYLE, F. 1978. "Astrochemistry, Organic Molecules, and the Origin of Life". Mercury VII (1), Jan/Feb.

HOYLE, F. y WICKRAMASINGHE, N.C. 1977. "Polysaccharides and Infrared Spectra of Galactic sources". Nature 268, 610-612.

\_\_\_\_\_. 1978. Life Cloud: The Origin of Life in the Universe. Dent, London.

HULETT, H.R. 1969. "Limitations on Prebiological Synthesis". J. Theor. Biol. 24, 56-72.



HULSHOF, I. y PONNAMPERUMA, C. 1976. "Prebiotic Condensation Reactions in an Aqueous Medium. A Review of Condensing Agents". Origins of Life 7, 197-224.

IRVINE, W.W. et al. 1980. "Thermal History, Chemical Composition and Relationship of Comets to the Origin of Life". Nature 283, 748-749.

JOHNSON, G.A.R. y SCHOLLES, G. 1954. "Microdetermination of Acetaldehyde as its 2:4-Dinitrophenylhydrazone". Analyst 79, 217-219.

KAUFMANN, W.J. III. 1978. Exploration of the Solar System. Macmillan, New York.

KENYON, D. 1974. "Prefigured Ordering and Protoselection in the Origin of Life". En K. Dose et al. (eds.). op. cit., pp.207-220.

KENYON, D. y STEINMAN, G. 1969. Biochemical Predestination. McGraw Hill, New York.

KEOSIAN, J. 1978. "The Crisis in the Problem of the Origin of Life". En H. Noda (ed.). op. cit., pp. 569-574.

KESZTHELYI, L. 1976. "Chemical Evolution: Effect of High Energy Radiation". Origins of Life 7: 349-354.

\_\_\_\_\_. 1977. "Origin of the Asimmetry of Biomolecules and Weak Interactions". Origins of Life 8, 299-340.

KING, G.A.M. 1980. "Evolution of the Coenzymes". BioSystems 13, 23-45.

KNAUTH, L.P. y EPSTEIN, S. 1976. "Hydrogen and Oxygen Isotope Ratios in Nodular and Bedded Cherts". Geochim. Cosmochim. Acta 40, 1095-1108.

KOTRA, R.K. et al. 1979. "Amino Acids in a Carbonaceous Chondrite". J. Mol. Evol. 13, 179-184.

KVENVOLDEN, K.A. et al. 1971. "Nonprotein Amino Acids in the Murchison Meteorite". Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.) 68, 486-490.

LAWLESS, J.G. y YUEN, G.U. "Quantification of Monocarboxylic Acids in the Murchison Carbonaceous Chondrite". Nature 282, 396-398.

LAWLESS, J.G. et al. 1974. "Dicarboxylic Acids in the Murchison Meteorite". Nature 251, 40-42.

LEACH, W.W. et al. 1978. "Abiotic Synthesis of Fatty Acids". En H. Noda (ed.). op. cit., pp. 113-122.

LEMMON, R.M. 1970. "Chemical Evolution". Chem. Rev. 70, 95-109.

\_\_\_\_\_. 1979. Dato presentado en una serie de conferencias sobre evolución química, organizada por el Centro de estudios Nucleares, UNAM, México, del 2 al 4 de octubre.

- LOWE, D.R. 1980. "Stromatolites 3 400-Myr Old from the archaean of Western Australia". Nature 284, 441-443.
- LOVELOCK, J.E. 1962. "Free Electrons with Thermal Energy: Their Generation for Chemical Use". Nature , 488-489.
- MANN, A.P.C. y WILLIAMS, D.A. 1980. "A List of Interstellar Molecules" Nature 283, 721-725.
- MARGULIS, L. et al. 1976. "Reassessment of Roles of Oxygen and Ultraviolet Light in Precambrian Evolution". Nature 264, 620-624.
- MAURETTE, M. 1976. "Fossil Nuclear Reactors". Ann. Rev. Nucl. Sci. 26, 319-350.
- MCLAFFERTY, F.W. 1969. Interpretación de los Espectros de Masas. Reverté, Barcelona.
- MCLENNAN, S.M. y TAYLOR, F. R. 1980. "Th and U in Sedimentary Rocks: Crustal Evolution and Sedimentary Recycling". Nature 285, 621-624.
- MILLER, S.L. 1953. "A Production of Some Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions". Science 117, 528-529.
- \_\_\_\_\_. 1955. "Production of Some Organic Compounds Under Possible Primitive Earth Conditions". J. Amer. Chem. Soc. 77, 2351-2361.
- \_\_\_\_\_. 1957. "The Formation of Organic Compounds on the Primitive Earth". Ann. N.Y. Acad. Sci. 69, 260-275.
- MILLER, S.L. y ORGEL, L.E. 1974. The Origins of Life on the Earth. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- MILLER, S.L. y UREY, H.C. 1959. "Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth". Science 130, 245-251.
- MILLER, S.L. et al. 1976. "Origin of Organic Compounds on the Primitive Earth and in Meteorites". J. Mol. Evol. 9, 59-72.
- MORIMOTO, S. et al. 1978. "The Polymerization of  $\alpha$ -Aminopropionitrile". En H. Noda (ed.). op. cit., pp. 305-309.
- MOROWITZ, H.J. 1966. "Physical Background of Cycles in Biological Systems". J. Theor. Biol. 13, 60-62.
- MUKHIN, L.M. y GERASIMOV, M.V. 1980. "Role of Interstellar Molecules in Prebiological Evolution". Origins of Life 10, 61-63.
- NAUDET, R. 1975. "Oklo: Des Reacteurs Fossiles". La Recherche 6, 509-518.
- NEGRÓN-MENDOZA, A. 1980. Formación de Ácidos Policarboxílicos de Importancia Biológica Inducida por Radiación Ionizante. Tesis Doctoral, Fac. Química, UNAM.

NEGRON-MENDOZA, A. y PONNAMPERUMA, C. 1976. "Formation of Biologically Relevant Carboxylic Acids During the Gamma Irradiation of Acetic Acid". Origins of Life 7, 191-196.

\_\_\_\_\_. 1978a. "Formation of Polycarboxylic Acid in the Study of Prebiotic Chemistry". Science-Ciencia 5, 159

\_\_\_\_\_. 1978b. "Interconversion of Biologically Important Carboxylic acids by Radiation". En H. Noda (ed.). op. cit., pp. 101-104.

NEGRON-MENDOZA, A. y AZAMAR-BARRIOS, A. 1980. "Irradiación de Ácido Aconítico en Solución Acuosa en Medio Ácido". Rev. Soc. Quím. Mex. 24, 257. Resumen de trabajo presentado en el XV Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Acapulco, Gro., México.

NEGRON-MENDOZA, A. et al. 1980. "γ-Irradiation of Malic Acid in Aqueous Solutions". Origins of Life 10, 335-341.

NICOLIS, G. y PRIGOGINE, I. 1977. Self-Organization in Nonequilibrium Systems. Wiley, New York.

NOONER, D.W. et al. 1977. "Cyanamide Mediated Synthesis Under Plausible Primitive Earth Conditions. III. Synthesis of Peptides". J. Mol. Evol. 10, 211-220.

ODOM, D.G. et al. 1979. "Prebiotic Nucleotide Oligomerization in a Fluctuating Environment: Effects of Kaolinite and Cyanamide". J. Mol. Evol. 12, 259-264.

OLEA-FRANCO, A. y NEGRON-MENDOZA, A. 1980. "Evidencias de la Formación de Ácidos Carboxílicos en la radiólisis de aconitato de Amonio". Rev. Soc. Quím. Mex. 24, 257. Resumen de trabajo presentado en el XV Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Acapulco, Gro., México.

OLEA-FRANCO, A. 1981. "La Primera Teoría evolutiva Sobre el Origen de la Vida: Un Intento de Análisis Histórico". Boletín de Difusión, No. 6, Departamento de Física, Fac. de Ciencias, UNAM.

OPARIN, A.I. 1924. The Origin of Life. En J.D. Bernal, op. cit., Apéndice I.

\_\_\_\_\_. 1974. The Origin of Life. Dover, New York. Traducido por primera vez al inglés en 1938.

\_\_\_\_\_. 1973. El Origen de la Vida Sobre la Tierra. Tecnós, Madrid.

\_\_\_\_\_. 1968. Genesis and Evolutionary Development of Life. Academic Press, New York.

\_\_\_\_\_. 1971. "Possible Pathways of the Evolution of Prebiotic Systems". En A. Pérez Miravete y D. Peláez (eds.). Recent Advances in Microbiology. X Congreso Internacional de Microbiología, México, 1970.

- OPARIN, A.I. 1972. "The Appearance of Life in the Universe". En C. Ponnamparuma (ed.). op. cit., pp. 1-15.
- \_\_\_\_\_. 1974. "A Hypothetic Scheme for Evolution of Probiotics". Origins of Life 5, 223-226.
- \_\_\_\_\_. 1978. "Sobre el Origen de las Primeras Formas de Vida". En A. Lazcano-Araujo y A. Barrera (eds.). El Origen de la Vida. UNAM, México, pp. 137-144.
- \_\_\_\_\_. 1979. Teoría Evolutiva del Origen de la Vida. Plaza & Janés, Barcelona.
- OPARIN, A.I. y GLADILIN, K.L. 1980. "Evolution of Self-Assembly of Probiotics". BioSystems 12, 133-145.
- OPARIN, A.I. et al. 1972. "Protein-Lipid Films as Prototypes of Biological Membranes". En D.L. Rohlfsing y A.I. Oparin (eds.). Molecular Evolution: Prebiological and Biological. Plenum Press, New York, pp. 343-352.
- ORO, J. 1963. "Studies in Experimental Organic Cosmochemistry, Prebiological Synthesis of Components of Nucleic Acid". Ann. N.Y. Acad. Sci. 108, 462-481.
- \_\_\_\_\_. 1961. "Formation of Purines Under Possible Primitive Earth Conditions". Fed. Proc. 20, 352.
- \_\_\_\_\_. 1963. "Synthesis of Organic Compounds by High Energy Electrons". Nature 197, 971-974.
- \_\_\_\_\_. 1972. "Extraterrestrial Organic Analysis". Sp. Life Sci. 3, 507-550.
- ORO, J. y COX, A.C. 1962. "Non-Enzymic Synthesis of Deoxyribose". Fed. Proc. 21, 80.
- ORO, J. et al. 1977. "Energy Conversion in the Context of the Origin of Life". En R. Buvet et al. (eds.). Living Systems as Energy Converters. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, pp. 7-19.
- ORO, J. et al. 1978. "Formation of Phospholipids Under Primitive Earth Conditions and the Role of Membranes in Prebiological Evolution". En D.W. Deamer (ed.). op. cit., pp.1-21.
- ORO, J. et al. 1980. "The Contribution of Cometary Volatiles to the Primitive Earth". En R.M. Holmquist (ed.). COSPAR:Life Sciences and Space Research. Vol. VIII. Pergamon Press, New York, pp. 67-82.
- OTROSHCHENKO, V.A. y VASILYEVA, N.V. 1977. "The Role of Mineral Surfaces in the Origin of Life". Origins of Life 8, 25-31.
- PAECHT-HOROWITZ, M. 1974. "The Possible Role of Clays in Prebiotic Peptide Synthesis". En J. Oró et al. (eds.). op. cit., pp. 173-187.

- PAECHT-HOROWITZ, M. 1978. "The Influence of Various Cations on the Catalytic Properties of Clays". J. Mol. Evol. 11, 101-107.
- PAECHT-HOROWITZ, M. et al. 1970. "Prebiotic Synthesis of Polypeptides by Heterogeneous Polycondensation of Amino-Acid Adenylates". Nature 228, 636-639.
- PANG, K.D. et al. 1978. "The Composition of Phobos: Evidence for Carbonaceous Chondrite Surface from Spectral Analysis". Science 199, 64-66.
- PONNAMPERUMA, C. 1965. "Abiological Synthesis of Some Nucleic Acid Constituents". En S.W. Fox (ed.). The Origins of Prebiological Systems and of Their Molecular Matrices. Academic Press, New York, pp. 221-242.
- \_\_\_\_\_. 1967. "The Role of Radiation in Primordial Organic Synthesis". En G. Silini (ed.). Radiation Research. North-Holland, Amsterdam, pp. 700-713.
- \_\_\_\_\_. 1978. "Prebiotic Molecular Evolution". En H. Noda (ed.). op. cit., pp. 67-81.
- PONNAMPERUMA, C. et al. 1963. Formation of Adenine by Electron Irradiation of Methane, Ammonia, and Water". Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 49, 737-740.
- PONNAMPERUMA, C. y SWEENEY, M. 1971. "The Role of Ionizing radiation in Primordial Organic synthesis". En A.W. Schwartz (ed.). Theory and Experiment in Exobiology. Vol 1. Wolters-Noordhoff, Groningen, The Netherlands, pp. 1-40.
- PULLMAN, B. 1972. "Electronic Factors in Biochemical Evolution". En C. Ponnampereuma (ed.). op. cit., pp. 136-169.
- RABIN, R. et al. 1965. "Glyoxilate in Fatty-Acid Metabolism". Science 150, 1548-1558.
- RAO, C.N. 1970. Espectroscopía Ultravioleta y Visible. Alhambra, Madrid.
- RAO, M. et al. 1980. "Clays in Prebiological Chemistry". J. Mol. Evol. 15, 317-331.
- RASOOL, S.I. 1972. "Planetary Atmospheres". En C. Ponnampereuma (ed.). op. cit., pp. 369-399.
- RING, D.Y. et al. 1972. "Prebiotic Synthesis of Hydrophobic Amino Acids". Proc Natl. Acad. Sci. U.S. 69, 765-768.
- RUNCORN, S.K. 1978. "The Ancient Lunar Core Dynamo". Science 199, 771-773.
- RUTTEN, M.G. 1968. Aspectos Geológicos del Origen de la Vida Sobre la Tierra. Alhambra, Madrid.
- \_\_\_\_\_. 1970. "The History of Atmospheric Oxygen". Sp. Life Sci. 2, 5-17.

- RUTTEN, M.G. 1971. The Origin of Life by Natural Causes. Elsevier, Amsterdam.
- SAKATA, A. y NAKAGAWA, N. 1978. "Formation of Interstellar Unsaturated Molecules". En H. Noda (ed.). op. cit., pp. 51-57.
- SANCHEZ, R.A. et al. 1966. "Cyanoacetylene in Prebiotic Synthesis". Science 154, 784-785.
- SCHRAMM, D.N. 1978. "Supernovae and the Formation of the Solar System". En T. Gehrels (ed.). op. cit., 364-398.
- SCHWARTZ, A.W. 1972. "The Sources of Phosphorous in the Primitive Earth-An Inquiry". En D.L. Rohlifing y A.I. Oparin (eds.). op. cit., pp. 129-140.
- SCHWARTZ, A.W. y CHITTENDEN, G.J.F. 1978. "Synthesis of Uracil and Thymine Under Simulated Prebiotic Conditions". En H. Noda (ed.). op. cit., pp. 205-210.
- SEABORG, G.T. 1969. "Prospects for Further Considerable Extension of the Periodic Table". J. Chem. Educ. 46, 626-634.
- SEABORG, G.T. et al. 1979. "Superheavy Elements: A Crossroads". Science 203, 711-717.
- SHAH, D.O. 1972. "The Origin of Membranes and Related Surface Phenomena". En C. Ponnampertuma (ed.). op. cit., pp. 235-265.
- SHERWOOD, E. et al. 1977. "Cyanamide Mediated Synthesis Under Plausible Primitive Earth Conditions. II. The Polymerization of Deoxythymidine 5'-Triphosphate". J. Mol. Evol. 10, 193-209.
- SHIMOYAMA, A. y PONNAMPERUMA, C. 1979. "Amino Acids in the Yamato Carbonaceous Chondrite from Antarctica". Nature 282, 394-396.
- \_\_\_\_\_. 1980. "Adsorption of Some Amino Acids on Na-Montmorillonite: Implication of the Adsorption for Chemical Evolution". En P.H. Hare et al. (eds.). op. cit., pp. 145-151.
- SIMOV, S.D. 1979. "Uranium Epochs". En Uranium Deposits in Africa: Geology and Exploration. IAEA, Vienne, pp. 191-204.
- SMITH, A.E. y BELLWARE, F.T. 1966. "Dehydration and Rehydration in a Prebiological System". Science 152, 362-365.
- SPINKS, J.W.T. y WOODS, R.J. 1976. An Introduction to Radiation Chemistry. Wiley, New York.
- STEPHEN-SHERWOOD, E. et al. 1971. "Thymine: A Possible Prebiotic Synthesis" Science 173, 446-447.
- STOECKENIUS, W. 1978. "Speculations About the Evolution of Halobacteria and of Chemiosmotic Mechanisms". En D.W. Deamer (ed.). op. cit., pp. 127-139.

- STOKS, P.G. y SCHWARTZ, A.W. 1979. "Uracil in Carbonaceous Meteorite". Nature 282, 709-710.
- STORCH DE GRACIA, J.M. 1975. Fundamentos de la Cromatografía de Gases. Alhambra, Madrid.
- SUBBARAMAN, A.S. et al. 1980. "Urea-Acetylene Dicarboxylic Acid Reaction: A Likely Pathway for Prebiotic Uracil Formation". Origins of Life 10, 343-347.
- SWALLOW, A.J. 1960. Radiation Chemistry of Organic Compounds. Pergamon Press, New York.
- TAKAMOTO, K. y YUMAMOTO, Y. 1971. Synthesis, 154. Citado así en A.S. Subbaraman et al. op. cit.
- TANAKA, F. y WANG, C.H. 1967. "Radiolysis of Succinic Acid in Aqueous Solutions". Int. J. Applied Rad. and Isotopes 18, 761-772.
- TOLSON, R.H. et al. 1978. "Viking First Encounter With Phobos: Preliminary Results". Science 199, 61-64.
- TURNER, B.E. 1980. "Interstellar Molecules". J. Mol. Evol. 15, 79-101.
- UREY, H.C. 1952. "On the Early Chemical History of the Earth and the Origin of Life". Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 38, 351-363.
- WALD, G. 1957. "The Origin of Optical Activity". Ann. N.Y. Acad. Sci. 69, 352-358.
- WALKER, J.C.G. 1976. "Implications for Atmospheric Evolution of the Inhomogeneous Accretion Model of the Origin of the Earth". En B. F. Windley (ed.). The Early History of the Earth. Wiley, Chichester, pp. 337-346.
- \_\_\_\_\_. 1977a. "Origin of the Atmosphere: History of the Release of Volatiles from the Solid Earth". En C. Ponnampuruma (ed.). Chemical Evolution of the Early Precambrian. Academic Press, New York, pp. 1-11.
- \_\_\_\_\_. 1977b. Evolution of the Atmosphere. Macmillan, New York.
- \_\_\_\_\_. 1978. "Atmospheric Evolution on the Inner Planets". En C. Ponnampuruma (ed.). Comparative Planetology. Academic Press, New York, pp. 141-163.
- WALLIS, M.K. 1980. "Radiogenic Melting of Primordial Comet Interiors" Nature 284, 431-433.
- WALTER, M.R. et al. 1980. "Stromatolites 3400-3500 Myr Old from the North Pole Area, Western Australia". Nature 284, 443-445.
- WASSON, J.T. 1978. "Maximum Temperatures During the Formation of the Solar Nebula". En G. Gehrels (ed.). op. cit., pp. 488-501.

WDOWCZYK, J. y WOLFENDALE, A.W. 1977. "Cosmic Rays and Ancient Catastrophes". Nature 268, 510-512.

WEBER, A.L. et al. 1977. "Simultaneous Peptide and Oligonucleotide Formation in Mixtures of Amino Acids, Nucleoside Triphosphate, Imidazole, and Magnesium Ion". BioSystems 8, 277-286.

WICKRAMASINGHE, N.C. et al. 1977. "Prebiotic Polymers and Infrared Spectra of Galactic Sources". Nature 269, 674-676.

WOESE, C.R. 1979. "A Proposal Concerning the Origin of Life on the Planet Earth". J. Mol. Evol. 13, 95-101.

WOLMAN, Y. et al. 1972. "Nonprotein Amino Acids from Spark Discharges and Their Comparison With the Murchison Meteorite Amino Acids". Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 69, 809-811.

YCAS, M. 1955. "A Note on the Origin of Life". Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 41, 714-716.

ZEITMAN, B. et al. 1974. "Dicarboxylic Acids from Electric Discharges". Nature 251, 42-43.



**Impresiones**

**arios al Instante. s.a. de c.v.**

REP. DE COLOMBIA No. 6, 1er. PISO

(CASI ESQ. CON BRASIL)

MEXICO 1, D. F.

526-04-72

529-11-19

FALLA  
DE  
ORIGEN