



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**“SÍNTESIS DE HCN EN VENTILAS HIDROTERMALES SIMULADAS DE LA TIERRA  
PRIMITIVA”**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q.F.B.DOMINGO EZEQUIEL TOBON PEREZ



TUTOR: RAFAEL NAVARRO GONZALEZ AÑO:2007



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.

## AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares (UNAM), lugar en el cual tuve la oportunidad de realizar esta tesis y al laboratorio 113 de la facultad de química. Al proyecto de investigación CONACYT –V45810F y a la beca otorgada por el CONACYT-195812. Este trabajo participo en al 3ra reunión de la Sociedad Mexicana de Astrobiología celebrada en el ICN-UNAM 2005 y el Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Química Orgánica celebrado en la Universidad de Tlaxcala 2005.

Al Dr. Rafael Navarro González, por su paciencia y confianza en el proyecto realizado. Y quien me permitió acercarme al origen de la vida.

Al Dr. Octavio Reyes por sus consejos recibidos durante la realización de este trabajo en el campo del análisis electroquímico.

A los investigadores profesores: Dra. Rosa Maria Prol Ledesma, Dra. Araceli Peña, Dr. Thomas Buhse, Dra. Alicia Negrón Mendoza y a la Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas, por la dedicación en la corrección y revisión de este trabajo.

A Ángel, quien pacientemente contribuyo en la revisión y corrección ortográfica del texto. Y a todas y cada una de las personas que durante este largo tiempo han estado y estuvieron a mi lado.

A mis padres.

Un científico debe tomarse la libertad de plantear cualquier cuestión,  
de dudar de cualquier afirmación, y de corregir errores.

**Julius Oppenheimer** (Físico estadounidense)

# ÍNDICE

<b>Índice de abreviaturas</b>	<b>I</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>II</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>I. OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
<b>II. MARCO TEORICO</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Antecedentes históricos.</b>	<b>2</b>
<b>2.2. La Tierra.y sus características primitivas.</b>	<b>5</b>
2.2.1. Litosfera	5
2.2.2. Atmósfera	6
2.2.3. Océanos	7
<b>2.3. Sistemas hidrotermales.</b>	<b>10</b>
<b>2.4. Fuentes de Calor y Convección en la Corteza Oceánica.</b>	<b>11</b>
2.4.1. Sistemas activos	12
2.4.2. Sistemas pasivos	12
<b>2.5. Características de los sistemas hidrotermales.</b>	<b>13</b>
2.5.1. Zonas de recarga	14
2.5.2. Zonas de Reacción	14
2.5.3. Zonas de descarga	16
2.5.4. Impacto hidrotermal	17
<b>2.6. Tipos de ventilas hidrotermales</b>	<b>17</b>
2.6.1. Ventilas Blancas	17
2.6.2. Ventilas Oscuras	17
<b>2.7. Hipótesis hidrotermal del origen de la vida.</b>	<b>18</b>
2.7.1. Hipótesis de Corliss	20
2.7.2. Hipótesis de Wächtershäuser	20
2.7.3. Hipótesis de Russell	20
2.7.4. Otras hipótesis	20
<b>2.8. Síntesis de moléculas orgánicas en condiciones hidrotermales</b>	<b>21</b>
2.8.1. Síntesis de moléculas en condiciones hidrotermales simuladas	23
2.8.2. Sistemas de simulación de condiciones hidrotermales	23
<b>2.9 El HCN en el origen de la vida.</b>	<b>25</b>
<b>III. MATERIALES Y METODOS</b>	<b>26</b>
<b>3.1. Preparación de los reactivos.</b>	<b>30</b>
3.1.1. Fase gaseosa	30
3.1.2. Fase líquida	30
3.1.3. Fase sólida	31
<b>3.2. Equipo.</b>	<b>32</b>
3.2.1 Reactor <i>Parr</i> para simulación hidrotermal	33
3.2.2 Otros equipos utilizados	33
3.2.3 Reactivos	34
<b>3.3. Metodología.</b>	<b>35</b>
3.3.1. Experimentos realizados	35

3.3.2. Análisis de las muestras	36
3.3.3. Trazado de los polarogramas	38
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>40</b>
<b>4.1. Condiciones del análisis polarográfico</b>	<b>40</b>
4.1.1 Dominio de electroactividad	40
<b>4.2. Determinación de CN<sup>-</sup> en las muestras</b>	<b>42</b>
<b>4.3. Resultados experimentales</b>	<b>43</b>
4.3.1 Análisis cualitativo	43
4.3.2 Tiempo de reacción	46
4.3.3 Síntesis de HCN a diferentes temperaturas	47
4.3.4 Síntesis de HCN a diferentes temperaturas y tiempos	50
4.3.5 Pirita como catalizador de síntesis	52
4.3.6 Fuentes de carbono y nitrógeno NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> y N <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub>	54
<b>4.4 Consideraciones</b>	<b>57</b>
<b>V. CONCLUSIONES</b>	<b>61</b>
<b>VI. PERSPECTIVAS</b>	<b>62</b>
<b>VII. ANEXOS</b>	<b>63</b>
Anexo A	63
Anexo B	64
Anexo C	65
Anexo D	67
Anexo E	69
<b>VIII. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>76</b>

## RESUMEN

En la primera mitad del siglo pasado el Bioquímico ruso Alexander Oparin propuso mediante una serie de razonamientos basados en el conocimiento bioquímico, el posible origen de la vida. Dicha obra atrajo la atención de un importante grupo de investigadores. Fue así como Stanley Miller bajo la tutela de Harold Urey realiza la primera síntesis de moléculas prebióticas por medio de descargas eléctricas en una atmósfera reductora.

Años más tarde al final de los años 70 John B. Corliss en el mini-submarino Alvin se aventura a las profundidades oceánicas de las Galápagos. Las profundidades marinas que se creían desiertas hasta entonces se encontraban rebosantes de vida sobre todo en los sitios periféricos a las ventilas submarinas, es así, como surge la otra propuesta del origen de la vida hidrotermal, es decir, que esta surgió en esos remotos sitios.

El presente proyecto se enfoca al estudio de la producción de una molécula de vital importancia para el origen de la vida. El cianuro de hidrogeno o ácido cianhídrico, el cual, sirve como precursor de aminoácidos y bases púricas y pirimídicas básicas para la existencia de la vida.

En el laboratorio se simularon las condiciones de ventilas hidrotermales. La temperatura de trabajo fue de 350°C y 2400Psi. Para tal efecto se introdujeron en el reactor dos fuentes diferentes de nitrógeno. Por un lado  $N_2:CO_2$  esto con la idea de simular la contribución de gases provenientes del manto y corteza primigenios. En el otro sistema simulado partíamos de  $NH_4CO_3$ , en este experimento la fuente de nitrógeno es más versátil  $NH_3$  y simula la disponibilidad de nitrógeno proveniente de descargas eléctricas, contribución cometaria y reducción de óxidos de nitrógeno a partir de minerales de la corteza entre ellos los sulfuros de hierro.

De ambos sistemas fue posible la síntesis de HCN y de acuerdo con nuestros resultados creemos que pudo haber una producción de  $8.4 \times 10^7$  g/año a  $1.24 \times 10^9$  g/año. Con los datos anteriores podemos suponer, que la disponibilidad del grupo  $CN^-$ , fue abundante en la Tierra primitiva.

## **I. Objetivos:**

- 1. Demostrar la síntesis de HCN en condiciones simuladas de ventilas hidrotermales, partiendo de dos fuentes diferentes de carbono y nitrógeno, utilizando pirita como mineral catalizador.**
- 2. Estudiar la influencia que tienen diferentes parámetros en la producción de HCN como son: el tiempo de reacción, la temperatura, la cantidad de catalizador (pirita) y las fuentes de nitrógeno y carbono:  $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$  y una mezcla de gases  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .**
- 3. Cuantificar la síntesis de HCN en sistemas hidrotermales simulados y usando los resultados analizar la disponibilidad que se tuvo de HCN por medio de los sistemas hidrotermales en la Tierra primitiva.**

## II. MARCO TEORICO

### 2.1 ANTECEDENTES HISTORICOS

Saber cómo floreció la vida en nuestro planeta y cómo se diseminó por todas partes, ha sido, el motor de muchas y muy variadas respuestas. En las antiguas culturas surgieron muchas y muy variadas explicaciones, esto condujo a la creencia, de que los seres vivientes eran consecuencia, de un poder divino y omnipresente que alentaba la vida.

En la antigua China se pensaba que los pulgones se generaban espontáneamente de los bambúes. En India se creía que los moscos se generan de polvo y sudor. Y en la antigua Babilonia se creía que los gusanos se generaban en los canales lodosos.

Tiempo después los griegos sugirieron que “la vida es inherente a la materia, la cual es eterna y aparece espontáneamente si las condiciones son favorables”. Esta idea fue sostenida por importantes personajes de aquella época como: Thales de Mileto, Democrito de Abdera, Epicuro de Samos, Tito Lucrecio Caro y Platón de Atenas.<sup>1</sup>

Aristóteles, discípulo de Platón, postulo que la vida aparece *espontáneamente*, según él, la vida era el resultado de la interacción de la materia inerte con una fuerza capaz de dar vida a lo que no tenía, a esta fuerza la llamo *entelequia*, tiempo después, esta teoría sería conocida como *generación espontánea* y permanecería durante toda la Edad Media y principios del Renacimiento como única explicación del origen de la vida.

En 1667 Johann van Helmont, medico holandés, propuso una receta que permitía la generación espontánea de ratones. Esta receta consistía en poner ropa con sudor y trigo en un recipiente, al cabo de veintiún días aparecerían los ratoncitos. Sin embargo, esta explicación no fue del todo convincente y en 1668 Francisco Redí, demostró que los gusanos que infestaban la carne eran larvas de mosca depositados en forma de huevecillos.

Pero el problema no terminó ahí, un poco después Needham sostuvo que había una fuerza vital que originaba la vida. Basado en experimentos que consistían en hervir caldo de res en una botella, misma que tapaba con un corcho y dejaba reposar varios días; al observar al microscopio una muestra



de esta sustancia, encontraba microorganismos vivos. Lazaro Spallanzani no quedo satisfecho con esta explicación y repitió los experimentos con una diferencia, él, sellaba totalmente los recipientes, los hervía y los dejaba reposar por varios días. Cuando hizo las observaciones no encontró evidencia de microorganismos, esto lo llevo a concluir que los microorganismos encontrados por Needhad provenían del aire que penetraba en los recipientes y no de una fuerza vital.

Tendría que pasar casi un siglo para que fuera demostrado definitivamente que la *generación espontánea* estaba equivocada. En 1862 Louis Pasteur diseñó unos matraces con cuello de cisne, en los cuales colocó líquidos nutritivos que después hirvió hasta esterilizarlos. Posteriormente observó que en el cuello de los matraces quedaban detenidos los microorganismos del aire y, aunque este entraba en contacto con la sustancia nutritiva, no había putrefacción de la misma. Para verificar sus observaciones, rompió el cuello de uno de los matraces y al entrar en contacto el líquido con el aire y los microorganismos que venían en este, se producía una descomposición de la sustancia nutritiva. Fue así que la *generación espontánea* quedo en desuso.<sup>2</sup>

Con el paso del tiempo más ideas habrían de venir a tratar de explicar el origen de la vida. En 1871 Darwin anuncio una teoría en la que exponía que la vida se habría originado en *una pequeña charca tibia*.<sup>3</sup> A principios del siguiente siglo Svante Arrhenius postula que la vida llego a la Tierra en forma de esporas y bacterias provenientes del espacio exterior que, a su vez, se desprendieron de un planeta en el que existían. A esta teoría se le llamó de la Panspermia. Sin embargo, existen dos argumentos en contra de esta teoría. El primero, son las condiciones del espacio interestelar que resultan desfavorables para la vida y el segundo, es con respecto a ese hipotético planeta del cual la vida se desprendió. *¿Cómo fue que la vida se origino en ese planeta?*

Para 1924, Alexander I. Oparin y John Haldane, independientemente uno del otro, propusieron que *la vida tuvo su inicio en el mar*, en la zona cercana a la superficie o en sus orillas, a partir de un *caldo primordial*. Según esta teoría, los elementos presentes en la atmósfera y mares primitivos reaccionaron entre sí gracias a la elevada energía proveniente de la radiación solar, la actividad eléctrica de la atmósfera y la actividad volcánica, formando una interacción de moléculas orgánicas. Luego, estas moléculas se agruparían en otras mayores, originando microscópicos complejos esferoides delimitados

por una membrana llamados *coacervados*. Dentro de estos *coacervados* ocurrirían reacciones químicas que podían originar sistemas cada vez más complejos y que tendrían intercambio de materia y energía con el entorno. A estos nuevos sistemas los denomino *protobiontes*, estos *protobiontes* habrían de evolucionar y adquirir la capacidad de incorporar moléculas a su estructura, y finalmente, de separar porciones iguales de sí mismos. Así, aparecerían los *eubiontes*, que ya eran células y, por lo tanto, tendrían vida.<sup>4</sup>

La hipótesis de Oparin alcanzó una gran notoriedad a raíz del celebre experimento realizado por Stanley Miller en 1953. En el que se efectuó la síntesis de aminoácidos en una atmósfera reductora compuesta por CH<sub>4</sub> (metano), NH<sub>3</sub> (amoniac), H<sub>2</sub>O (agua) y H<sub>2</sub> (hidrógeno), simulando condiciones similares a la Tierra Primitiva, la cual se sometía a descargas eléctricas dentro de un circuito cerrado en el que vapor de agua se condensaba repetidas veces.<sup>5</sup>

A partir de entonces escenarios alternos al de la charca tibia se han propuesto para explicar el origen de la vida. En los años 70's el descubrimiento de vida en las profundidades marinas y diversos ambientes en todo el planeta pusieron de manifiesto la versatilidad que la vida tiene para abrirse camino.

Por otro lado, los avances en los instrumentos de observación del universo, como los radiotelescopios, han revelado la existencia de compuestos orgánicos, que se creía solo existían en nuestro planeta. Un ejemplo de ello es la evidencia de que una parte importante del agua de la Tierra provino de los cometas y meteoritos que se impactaron en el bombardeo temprano.<sup>6</sup>

Esfuerzos actuales por dar una explicación, proponen la existencia de un mundo basado en unas moléculas llamadas tioles, debido a la gran abundancia de minerales de azufre en la corteza terrestre.<sup>7</sup> Estos tioles serían precursores de mundos más complejos. Se cree que posterior a este mundo de tioles sobrevendría un mundo de RNA (ácido ribonucleico), del cual han sido probadas sus habilidades catalíticas y de auto replicación.<sup>8</sup> Pero para que la vida surgiera y evolucionará primero tendrían que darse las condiciones necesarias.

## 2.2 LA TIERRA Y SUS CARACTERÍSTICAS PRIMITIVAS

Para que la vida haya surgido tuvieron que ser necesarias condiciones favorables. La situación del planeta en el Sistema Solar jugó un papel que se cree fue de crucial importancia. Los procesos que se sucedieron modelarían la constitución interna y externa, mientras tanto, en la superficie los gases le darían una cualidad hasta hoy única. Hasta el presente, la Tierra es el único planeta con vida y a pesar de las esperanzas de que la haya en otro lugar, es aquí donde existe la única evidencia.

Gracias a evidencias y suposiciones científicas se cree que existieron ciertas características en la joven Tierra que condujeron a la aparición de la vida. El presente trabajo está desarrollado en las características de los océanos primitivos, los cuales, aparecieron después de una serie de fenómenos tanto geológicos como atmosféricos y espaciales de vital importancia.

### 2.2.1. Litosfera

Una vez formada la Tierra y debido al estado de fusión, se produjo un evento de diferenciación gravitacional que condujo a la formación de un *núcleo interior* de Fe y Ni en estado sólido, rodeado por una capa llamada *núcleo exterior* de Fe y Ni fundidos, cuyo borde externo contiene FeS (troilita). Después del núcleo exterior la capa siguiente es el *manto inferior* situado a 1,000 km de profundidad aproximadamente y formado por silicatos con una densidad de 4.7 g/cm<sup>3</sup>.

Por encima del manto inferior se halla el *manto superior*, formado por silicatos con una densidad de 3.4 g/cm<sup>3</sup> y composición peridotítica, es decir, dominada por olivinos y piroxenos\*\*.

Al enfriarse la superficie se desarrolló rápidamente una capa sólida, llamada litosfera, la cual se compone de la corteza y la parte más superficial del manto superior cuyo espesor es de unos 100 km. La corteza oceánica tiene un espesor promedio de 10 a 15 km y, la corteza continental de unos 35 km.

Al empezar a formarse, la litosfera fue continuamente reciclada por lo que, al tiempo tomado entre el inicio de la formación del sistema solar 4600 Ma (Millones de años) y, la primera corteza permanente (~4000 Ma), se le conoce como *Hadeano o Priscoano*. La primera corteza fue de

---

\*\* **Olivinos** ((Mg, Fe)<sub>2</sub> SiO<sub>4</sub>): son minerales máficos compuestos por silicatos de magnesio y hierro ((Mg, Fe)<sub>2</sub> SiO<sub>4</sub>) formados obviamente por silicio, magnesio, hierro y oxígeno. Son los componentes principales del manto terrestre.

**Piroxenos:** son minerales (ejemplos de piroxenos son la enstatita y los diópsidos) silicatos formados por silicio, calcio, magnesio y hierro.

composición basáltica, compuesta principalmente por los primeros minerales en cristalizar, según la serie de reacción de Bowen<sup>\*</sup>: olivino, piroxeno y plagioclasa cálcica. La diferenciación gravitacional en: núcleo, manto y corteza dió a la Tierra la posibilidad de tener una campo gravitacional que a la postre podría retener una atmósfera.

La edad precisa de formación de la Tierra no puede conocerse con exactitud debido a los repetidos eventos de fusión que ésta ha experimentado, pero puede considerarse como límite superior la edad de los meteoritos más antiguos, como el *Allende*, el cual data de 4560 Ma.<sup>9\*</sup> Para algunos investigadores, el desarrollo de la vida pudo haber sido frustrado por los impactos de grandes meteoritos durante el evento llamado: *bombardeo intenso tardío*, registrado en la Luna con 3900–3800 Ma de antigüedad, este bombardeo pudo alterar y, en parte, destruir aquel hábitat primitivo.<sup>10</sup> Con la formación de la Tierra se formó también una atmósfera, la cual, como veremos no es la actual y fue renovada por la que hasta hoy existe.

### 2.2.2. Atmósfera

La atmósfera es una capa compuesta por gases, gracias a la cuál el agua posee un ciclo junto con otros compuestos esenciales para la vida. Los primeros estudios realizados con respecto al origen de la vida, se llevaron a cabo, simulando las condiciones de una posible atmósfera primitiva de características reductoras. Actualmente se tiene una idea más clara de los acontecimientos que sucedieron en la atmósfera con el paso del tiempo. Se considera que la primera atmósfera, estuvo constituida por los llamados gases cósmicos: H<sub>2</sub>, He (Helio), NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> (Metano) y CO<sub>2</sub> (Dióxido de Carbono), principalmente. Sin embargo, estos gases fueron difundidos al espacio debido a la alta temperatura de la Tierra, o bien, fueron barridos por el viento solar. Esto es evidenciado por el bajo contenido de gases nobles en la Tierra, comparado con las abundancias cósmicas de estos.

Posteriormente, fue generada una segunda atmósfera compuesta de volátiles contenidos dentro de los planetesimales sólidos de los que la Tierra se formó.<sup>11</sup> Una vez formado el planeta, el

---

<sup>\*</sup> A medida que el magma se enfría lentamente, los elementos se unen químicamente y forman cristales de minerales. Sin embargo, no todos los minerales se forman al mismo tiempo durante el proceso de enfriamiento. Algunos minerales cristalizan cuando el magma se encuentra a mayor temperatura, mientras que otros sólo se cristalizan cuando el magma se encuentra a baja temperatura. Las Series de Reacciones de Bowen describen cómo se forman, durante el proceso de enfriamiento, ocho de los minerales de silicio más comunes.

<sup>\*</sup> Se cree, hubo un período intenso de bombardeo meteorítico sobre la Tierra, el cual ocurrió entre 4100 y 3800 Ma.<sup>12</sup>

enfriamiento en la superficie debió causar corrientes de convección en el magma interior que, junto con los frecuentes impactos de meteoros, debieron fracturar la delgada litosfera inicial, lo que favoreció el vulcanismo y la emisión asociada de gases con una composición que se estima similar a la actual: 70% vapor de agua, 15% CO<sub>2</sub>, 5% N<sub>2</sub> (Nitrógeno) y 5% de H<sub>2</sub>S (Ácido sulfhídrico), además de CO (Monóxido de carbono), CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> y otros gases.<sup>12</sup> Además del desgasamiento, se cree que los cometas y meteoritos contribuyeron a la composición de la nueva atmósfera lo que se evidencia por la correlación de datos para gases nobles.<sup>9</sup>

El tamaño de la Tierra con su correspondiente gravedad, hizo posible que la atmósfera se retuviera y evolucionara. Sin la atmósfera, no hubiera sido posible un ciclo de agua líquida y la posterior formación de los océanos y tampoco la concentración de oxígeno y la posterior existencia de la capa de ozono, la cual, hasta hoy día nos protege de los rayos solares haciendo las veces de filtro solar.

### 2.2.3. Océanos

La aparición de los océanos en la superficie terrestre data, por evidencias geológicas, de hace  $4404 \pm 8$  Ma; deducido a través de una determinación indirecta hecha en zircones midiendo la relación isotópica de <sup>207</sup>Pb/ <sup>206</sup>Pb procedente de una fuente magmática granítica.<sup>13</sup> El granito implica la existencia de océanos, puesto que se genera por subducción de un segmento de corteza oceánica con minerales hidratados, lo que abate el punto de fusión de los minerales de tal segmento y, permite la formación de magma granítico por fusión parcial y diferenciación magmática. Otra evidencia isotópica procede del <sup>18</sup>O en zircones antiguos cristales de silicato de zirconio\* de la región australiana, evidenciando la presencia de agua en la superficie desde hace 4300 Ma.<sup>14</sup>

La idea actual, propone que una parte del agua de los océanos provino de la desgasificación del manto a través de la corteza. La composición de esta mezcla de gases se conformaba de H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, principalmente, además de otros gases nobles en pequeñas trazas. Por otro lado, también se sabe que la Tierra sufrió un intenso bombardeo durante los primeros 700 millones de años 4500-3800 Ma, y que al

---

\* Los zircones son accesorios de fase granitoide y sus equivalentes volcánicos en su gran mayoría. Se pueden formar en otros tipos de rocas como: syenitas, carbonatitas, rocas máficas; pueden crecer en sistemas hidrotermales y durante el metamorfismo.

final de dicho acontecimiento, corresponden la aparición de rocas muy antiguas datadas en el planeta. De tal suceso se tiene como evidencia la contribución de meteoritos de tipo condritico carbonaceo.<sup>15</sup>

Los meteoros condriticos carbonaceos se caracterizan por tener grandes cantidades de magnesio, minerales de olivino, serpentina y una gran variedad de compuestos orgánicos, incluyendo aminoácidos. Los condritos carbonaceos que se cree contribuyeron a la formación de los océanos son: los CI (Condritos Ivana), CM (Condritos Mighei). Los cuales, se caracterizan por tener un estado de oxidación elevado. Los CI llamados así por el meteorito Ivana; contienen aproximadamente un 20% de agua con varios minerales alterados en presencia de agua como oxido de hierro en forma de magnetita. Los CM son llamados así por el meteorito Mighei; contienen la mitad de agua que los CI y una gran cantidad de compuestos orgánicos.<sup>16</sup> Estos contenidos de agua pudieron aportar entre un 7-10% de agua con una relación isotópica pobre en deuterio  $D/H \sim 0.8-1.2 \times 10^{-4}$ . Por otro lado, se sabe que además de los meteoros existió una contribución constante de cometas que contenían entre un 10- 15% de agua con una relación isotópica  $D/H \sim 3 \times 10^{-4}$ . La combinación de esos dos fenómenos y la relación deuterio/hidrógeno presente en esos materiales arrojan una composición D/H muy cercana a la composición terrestre ( $1.56 \pm 0.02 \times 10^{-4}$ ).<sup>6</sup>

Al parecer, el océano primigenio tenía un tamaño menor que el actual y una temperatura aproximada de unos  $80^{\circ}\text{C}$ <sup>3</sup>. Otros autores suponen un rango de entre  $30^{\circ}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ ,<sup>17</sup> una profundidad máxima de 1000-2000m y una actividad tectónica e hidrotermal mayor que la actual.<sup>18</sup>

Existieron dos factores que motivaron tanto la formación como el crecimiento de los océanos. Por una parte, la disminución de la temperatura, lo que permitió la condensación del vapor de agua contenido en la atmósfera. Por otro lado, la contribución de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  proveniente de los procesos volcánicos relacionados con la actividad de la litosfera, provocando un efecto invernadero<sup>♦</sup>. Las grandes cantidades de  $\text{CO}_2$  ayudaron a mantener la temperatura atmosférica adecuada para la condensación del agua, la cual, arrastraba hacia los océanos el  $\text{CO}_2$  contenido en la atmósfera y, mediante la evaporación, sólo el agua regresaría a la atmósfera. En la Tabla 1 se resumen las principales características que se cree tuvo el océano primigenio.

---

<sup>♦</sup> Se llama efecto invernadero al fenómeno por el que determinados gases componentes de una atmósfera planetaria retienen parte de la energía que el suelo emite por haber sido calentado por la radiación solar.

Un elemento extra para la existencia de océanos, es la ubicación de la Tierra en el Sistema Solar. Localizada en la llamada *zona anular*, no muy bien especificada, pero que parece particularmente conveniente para la vida, o al menos, para la existencia de agua líquida. Además de esto, el tamaño de la Tierra hizo también posible la existencia de agua líquida gracias a que fue posible retener una atmósfera que impidiera que los gases escaparan.<sup>19</sup>

Al mismo tiempo que los océanos se formaban hace 4200 Ma, se cree que la Tierra estuvo en su totalidad cubierta de agua y la actividad hidrotermal fue al menos 5 veces más común que en el presente.<sup>20</sup> En la actualidad a través de los sistemas hidrotermales libera cerca del 30% del calor emanado a través de la corteza oceánica. Además favorecen el intercambio químico e isotópico entre el agua y el basamento rocoso.<sup>21</sup>

**Tabla 1\***

***Propiedades inferidas del océano primigenio***

1. Periodo de Formación.	Acumulación temprana o retrasada de agua.
2. Profundidad.	Dependiente del periodo de formación de la masa continental, historia del enfriamiento de la corteza y existencia y extensión de puntos calientes.
3. Actividad hidrotermal	Ampliamente diseminada hace 3500Ma, 3-4 veces más abundante que en el presente.
4. Temperatura.	Oscilando entre 30-100°C dependiendo de las condiciones atmosféricas y el efecto invernadero.
5. Química	Condiciones reductoras con altas concentraciones de H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> y metales. La posibilidad de compuestos orgánicos, incluyendo agentes condensados como HCN y formaldehído. Posible interacción de la superficie con la atmósfera y un efecto invernadero teniendo altas concentraciones de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O. Posible presencia de O <sub>2</sub> y otros gases oxidados (CO, N <sub>2</sub> O) producidos por fotólisis y descargas eléctricas.
6. Formación de continentes	Dos periodos de rápida acreción continental entre 3800 y 3500 Ma y entre 3100 y 2600 Ma con sedimentos hidrotermales marinos tempranos.

\*Baross y Hoffman, **Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life**, 1985.<sup>20</sup>

## 2.3 SISTEMAS HIDROTERMALES

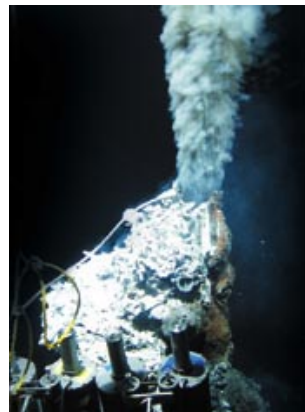
Los sistemas hidrotermales se componen de varias ventilas hidrotermales. La ventilas hidrotermales son entidades similares a los geysers situados en el fondo marino que continuamente expulsan agua caliente rica en minerales como consecuencia de la filtración de agua y de la actividad magmática. (Véase figura 2)

Un ejemplo de este fenómeno son los geysers, cuyo ejemplar más conocido es el *old faithful* en el Parque Nacional de Yellowstone. (Véase figura 1) Éste geysers expulsa una columna de agua hacia la superficie, calentada por rocas volcánicas situadas en la profundidad de la corteza terrestre.

Estos sistemas hidrotermales se localizan en el fondo marino a profundidades de entre 800m - 3500m, a lo largo de las cordilleras oceánicas (mide-ocean-ridges MOR).



**Figura.1** Geysers *old faithful*.  
Parque Nacional Yellowstone

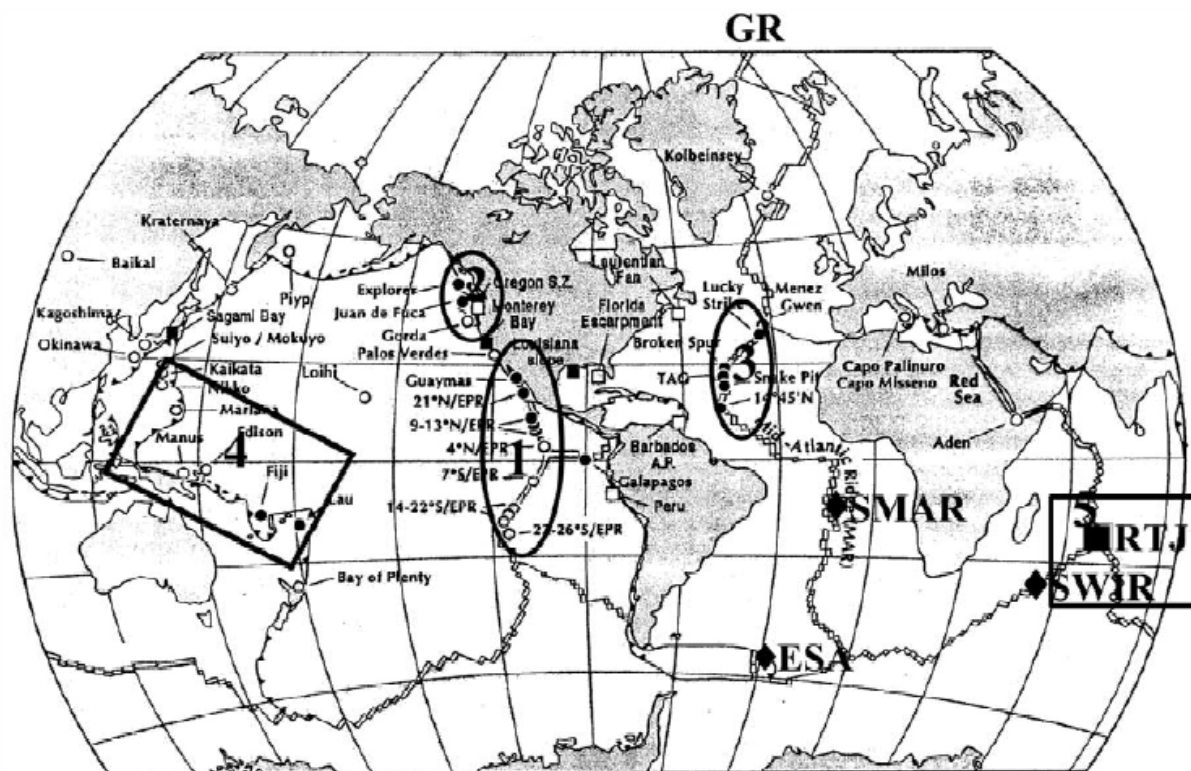


**Figura 2.**Imagen de una ventila hidrotermal.

Las cordilleras oceánicas se forman donde se generan las gigantescas placas que forman la corteza terrestre, creando fisuras y grietas en el fondo marino. El área de estas cordilleras oceánicas abarca unos 46,000Km, aproximadamente un tercio del piso oceánico.<sup>22</sup> En la Figura 3 se muestra la localización mundial de los sistemas hidrotermales marinos. La Geosfera ofrece en sus sistemas hidrotermales submarinos, un tipo de medioambiente que en principio no ha cambiado durante 4,000 millones de años desde la formación de la corteza terrestre.<sup>23</sup> En los inicios de la historia de la Tierra, debió existir una abundancia de estos sistemas a causa del flujo de calor. Los procesos magmáticos en dichas regiones proporcionan la energía necesaria para la circulación hidrotermal del agua marina, a



través la corteza oceánica. Las interacciones agua-roca, van de temperaturas bajas, menores a 200°C, hasta temperaturas altas entre los 200°C - 400°C. <sup>24</sup>



**Figura 3.** Distribución de los principales sistemas hidrotermales en el mundo. Tomado de Desbruyères, y Segonzac, 1997

#### 2.4. FUENTES DE CALOR Y CONVECCION EN LA CORTEZA OCEANICA

Las propiedades físicas de la corteza oceánica varían con la profundidad y la litología. La porosidad y permeabilidad son altas en la parte superior cercana al fondo marino por la cantidad de fracturas. En las zonas bajas, la porosidad y permeabilidad son inferiores puesto que las fracturas son selladas con minerales secundarios (principalmente smectita).<sup>25</sup> La litología controla físicamente las propiedades de porosidad y permeabilidad, y con ello la circulación y la alteración hidrotermal. Grandes volúmenes de agua pueden circular con mayor facilidad a través de secciones volcánicas heterogéneas, que a través de secciones volcánicas uniformes constituidas de rocas masivas.<sup>26</sup> Debido a que la corteza oceánica es enfriada convectivamente por la circulación de agua marina. Este proceso de enfriamiento ha sido clasificado en dos tipos: *activo* y *pasivo*.

### **2.4.1. Sistemas Activos**

Los sistemas activos están restringidos a los ejes axiales o principales de las cordilleras, donde el calor es extraído a través del límite de la capa situada sobre la cámara magmática como en el caso de las Cordilleras del Pacífico Este (East Pacific Ridge –EPR-) <sup>27</sup>, o bien proviene del enfriamiento de rocas plutónicas las cuales se contraen y fracturan, permitiendo la penetración de fluidos y extracción de calor como es el caso de la Cordillera del Atlántico (Mid Atlantic Ridge MAR). Las temperaturas en los sistemas activos se encuentran por encima de 250°C, la circulación es rápida y las zonas de descarga están bien localizadas mientras que las de recarga son difusas. <sup>29</sup> Las altas temperaturas 250-400°C están restringidas a zonas cercanas a los 100m de ancho a lo largo de eje en las Cordilleras del Pacífico Este. <sup>30</sup>

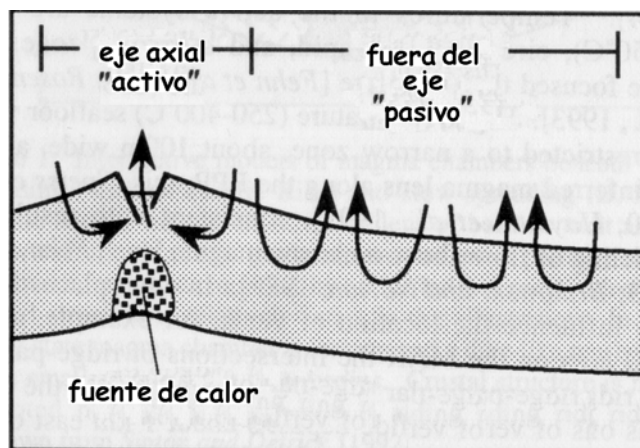
La profundidad de penetración del agua marina es altamente dependiente de la permeabilidad en la corteza. Estudios realizados sugieren que el agua marina penetra desde uno hasta varios kilómetros hacia el interior de la corteza; aproximadamente 1.6-2.4 km en el caso de los sistemas localizados en el Pacífico y, 1-2 km para los sistemas localizados en el Atlántico. <sup>31</sup>

Donde no han sido identificadas infiltraciones magmáticas, la penetración puede ser tan profunda como las rocas fracturadas se extiendan hasta el interior de la corteza. Mucho del fluido entrante al sistema axial o principal nunca circula hacia abajo, y sale hacia el suelo marino a bajas temperaturas. <sup>32</sup>

### **2.4.2. Sistemas pasivos**

La circulación pasiva ocurre fuera de los ejes principales o axiales, donde el calor es suministrado por medio del enfriamiento de la litosfera. Las temperaturas en estos sitios son menores de 200°C y los flujos son más lentos que en los sistemas axiales. <sup>33, 34</sup> La convección es fuertemente influenciada por la exhalación y, la recarga se realiza en los basamentos expuestos, comunes en los sistemas pasivos. <sup>35</sup> Mucha de la circulación en los sistemas pasivos ocurre a lo largo de zonas discretas de alta permeabilidad en el basamento superior. <sup>36</sup>

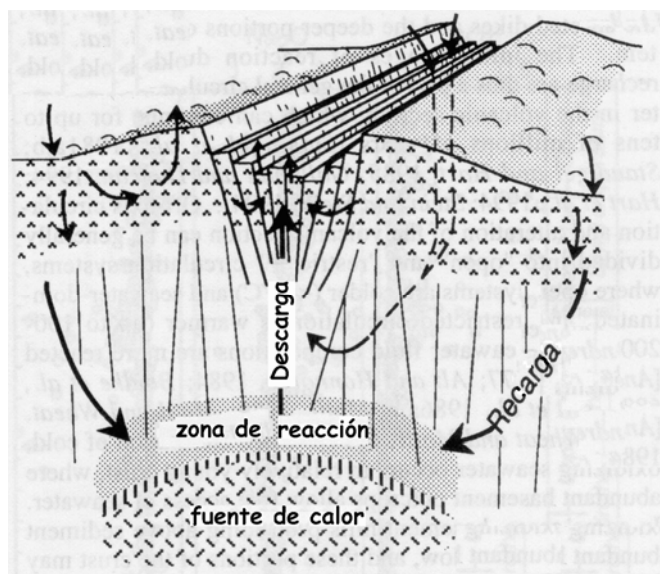
Algunas estimaciones sugieren que del 8-20% de la actividad hidrotermal se concentra en sistemas axiales o principales y, el restante en los sistemas pasivos.<sup>37</sup> En la figura 4 se muestran esquemáticamente los sistemas activos y pasivos.



**Figura 4.** Regímenes convectivos en la corteza oceánica. Tomado de Lister, 1982.

## 2.5 CARACTERISTICAS DE LOS SISTEMAS HIDROTERMALES

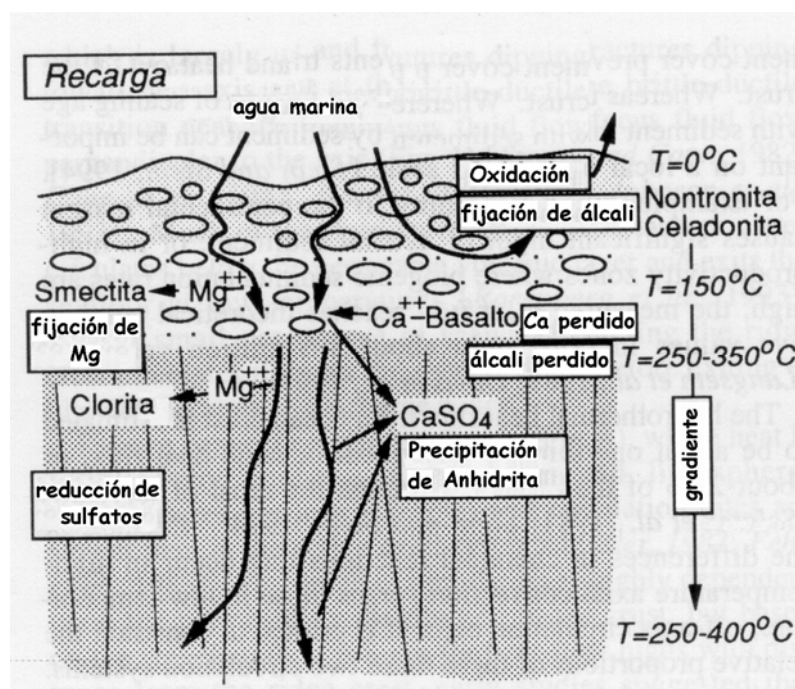
Los sistemas hidrotermales poseen un ciclo de vida que consiste en: inyección, reacción y descarga, y el tiempo para completarlo está ligado a procesos volcánicos discretos. La duración para los sistemas de eje axial o principal es de 3-5 años.<sup>38</sup> En los sistemas donde el flujo de calor es periférico, el tiempo que transcurre es aproximadamente de 10 años.<sup>39</sup> Para su estudio y el de los fenómenos que se llevan a cabo se han seccionado en zonas: recarga, reacción y descarga. La figura 5 esquematiza cada una de las zonas antes mencionadas.



**Figura 5.** Componentes de un sistema hidrotermal. Adaptada de Alt, 1995.

### 2.5.1. Zonas de Recarga

Las zonas de recarga son difusas y diseminadas. En estos sitios, grandes volúmenes de agua marina circulan a través de la porosidad en secciones volcánicas permeables; sólo un pequeño porcentaje del agua penetra hacia la corteza, donde es calentada y reacciona en su camino hacia abajo.<sup>40</sup> En estas zonas ocurren procesos de oxidación a baja temperatura, fijación de álcali, fijación de Mg, formación de anhidrita y pérdida de álcali.<sup>41</sup> La Figura 6 muestra una representación esquemática del proceso.



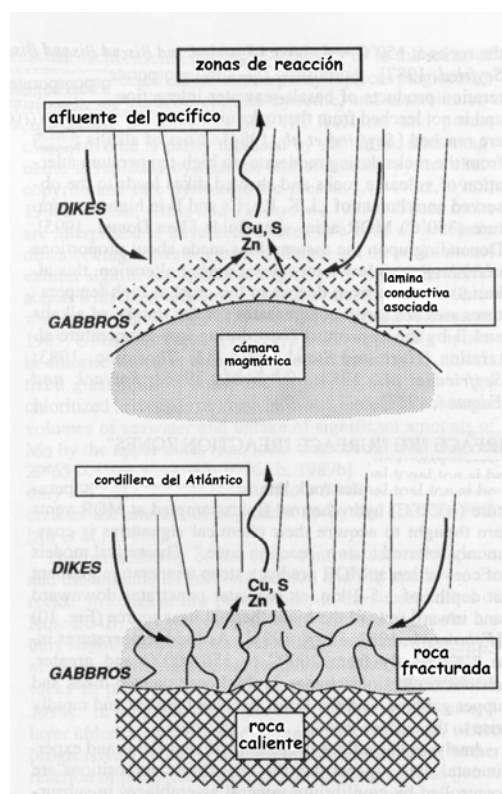
**Figura 6.** Procesos en las zonas de recarga. Adaptada de Alt, 1995.

### 2.5.2. Zonas de Reacción

A las zonas de interacción agua roca y temperatura aproximada a los 350°C se les denomina comúnmente *zonas de reacción*. Modelos teóricos de convección de calor en las Cordilleras Oceánicas (Mid Ocean Ridge - MOR) predicen un gradiente de temperatura a profundidades de 1.5-2.0 km,<sup>42</sup> y las temperaturas se incrementan rápidamente de 200°C a 350-400°C. Las reacciones químicas cambian según el estrato en el que se encuentran, ya sea en los diques laminares bajos o bien en los gabros superiores. Una vez calentado el fluido, asciende rápidamente hacia la superficie a través de la zona de descarga. Análisis de los fluidos ventilados muestran que la composición está controlada por el

equilibrio entre los minerales ubicados en las zonas de reacción.<sup>43</sup> En algunos sistemas se muestra que los diques inferiores exhiben concentraciones bajas de elementos como: Zn, Cu y S.

El Cu y S son perdidos debido al rompimiento de los minerales sulfúricos magmáticos, la pérdida de Zn es debida comúnmente al rompimiento y reemplazamiento de óxidos de FeTi por titanita.<sup>44</sup> Bajas concentraciones de Fe/Cu en algunos fluidos sugieren condiciones reductoras y estabilidad del ensamble pirita-pirrotita-magnetita (PPM) en las zonas de reacción.<sup>45</sup> Además de las características que imperan en las zonas de reacción y los minerales asociados a estas, existe también, la contribución de gases provenientes del magma hacia el sistema hidrotermal. Gases como: <sup>3</sup>He que es de origen magmático; CO<sub>2</sub> el cual fluye del magma con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de 7-4‰<sup>46</sup> que es semejante a la reportada para el manto 4-10 ‰<sup>47</sup> y otros gases como H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Por otro lado, la cristalización de las lavas contribuye con SO<sub>2</sub> al fluido hidrotermal.<sup>48</sup> Dos son las fuentes de calor para estas *zonas de reacción*. (Véase figura 7)

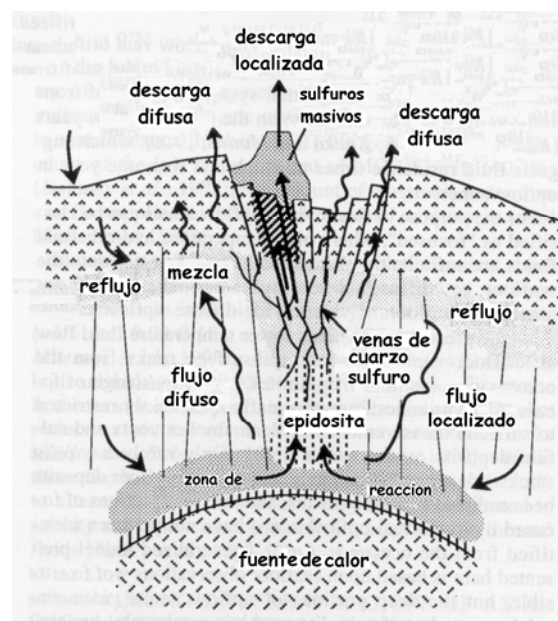


**Figura 7.** En el afluyente del Pacífico la fuente de calor es una cámara magmática con una lámina conductiva asociada compuesta por gabros. En el Atlántico la fuente de calor es roca caliente sobre la que roca fracturada permite el paso del calor necesario para el sistema Tomado de Alt, (1995)

Una de ellas es una cámara magmática con una lámina conductiva asociada, la otra es roca caliente asociada a una capa de roca fracturada por la que se conduce el calor.

### 2.5.3. Zonas de Descarga

Las zonas de descarga se clasifican en: *enfocadas*, donde los fluidos hidrotermales están dirigidos directamente hacia el fondo marino y, *difusa*, donde los fluidos no alcanzan el fondo marino. La expulsión del fluido obedece a cambios fisicoquímicos en las características del fluido principalmente agua: la densidad decrece rápidamente, el coeficiente de expansión térmica y la capacidad calorífica alcanzan su máximo, y por el contrario, la viscosidad llega al mínimo. Estas propiedades llevadas al límite del calentamiento, proveen la fuerza de boyancia al fluido y causan una rápida subida de los fluidos hidrotermales. El flujo del fluido promedio en las ventilas oscuras es de: 0.7-5m/s.<sup>49</sup> Esto indica que el tiempo de residencia en las zonas de descarga es de menos de una hora. La residencia total de los fluidos en el subsuelo de los sistemas hidrotermales, estimada mediante la fracción isotópica  $^{210}\text{Pb}/^{209}\text{Pb}$  y  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ , es del orden de unos años<sup>50</sup>, lo que sugiere que los tiempos de residencia en las zonas de expulsión es menor a un año. En la Figura 8 se esquematizan las diferentes zonas de descarga.



**Figura 8.** Interacción entre las diferentes zonas de recarga, reacción y descarga. Tomado de Alt, (1995)

#### **2.5.4. Impacto hidrotermal**

Los depósitos masivos de sulfuros, junto con sedimentos metalíferos y rocas alteradas, son un importante registro de la actividad hidrotermal en la química de los océanos.<sup>51</sup> Estudios detallados de mineralogía y química de esos antiguos depósitos, indican que los procesos físicos y químicos de mineralización en el fondo marino de los océanos tempranos, fue fundamentalmente, la misma a la observada en las modernas cordilleras oceánicas, lo que permite hacer comparaciones directas entre depósitos de sulfuros antiguos y modernos.<sup>52</sup> Sulfuros antiguos de aproximadamente 3500 Ma, son conocidos en la región de Pilbara en Australia Occidental<sup>53</sup> y en el cinturón de Barberton en Sudáfrica.<sup>54</sup>

El estudio de los depósitos fósiles es particularmente relevante en argumentos concernientes al origen de la vida.<sup>55</sup> En la actualidad la difusión de masa y calor, más allá del sistema, puede sostener un gradiente de temperatura de <10°C a 50°C, lo que favorece la existencia de comunidades biológicas no asociadas con mineralización extensiva, debido a que las bajas temperaturas no permiten el transporte de metales y azufre.<sup>52</sup>

### **2.6 TIPOS DE VENTILAS HIDROTERMALES**

Las ventilas hidrotermales o chimeneas hidrotermales, son fenómenos naturales localizados a grandes profundidades en el piso oceánico. Estas se forman como consecuencia de la precipitación de los minerales que son exhalados a través del cuerpo de la ventila. Existen dos tipos diferentes de ventilas, las cuales se diferencian por el material que expulsan hacia el fondo marino: Las ventilas blancas o white smokers y las ventilas oscuras o black smokers. Comúnmente las ventilas blancas y oscuras se encuentran en la misma zona de actividad hidrotermal, indicando rutas directas con fluidos a altas temperaturas y en la periferia donde los fluidos eyectados son de baja temperatura.

#### **2.6.1. Ventilias Blancas**

A temperaturas entre 100 y 300°C se forman las ventilas blancas o white smokers. Reciben este nombre, debido a que el fluido que de ellas emana adquiere un color blanco al contacto con el agua

oceánica. Los componentes de este fluido son principalmente partículas de silica, anhidrita y barita. Estas chimeneas se desarrollan en los estadios tempranos del campo de ventilas durante las bajas temperaturas cuando los fluidos no son suficientemente aptos para el transporte de metales y azufre de la corteza oceánica.<sup>52</sup>

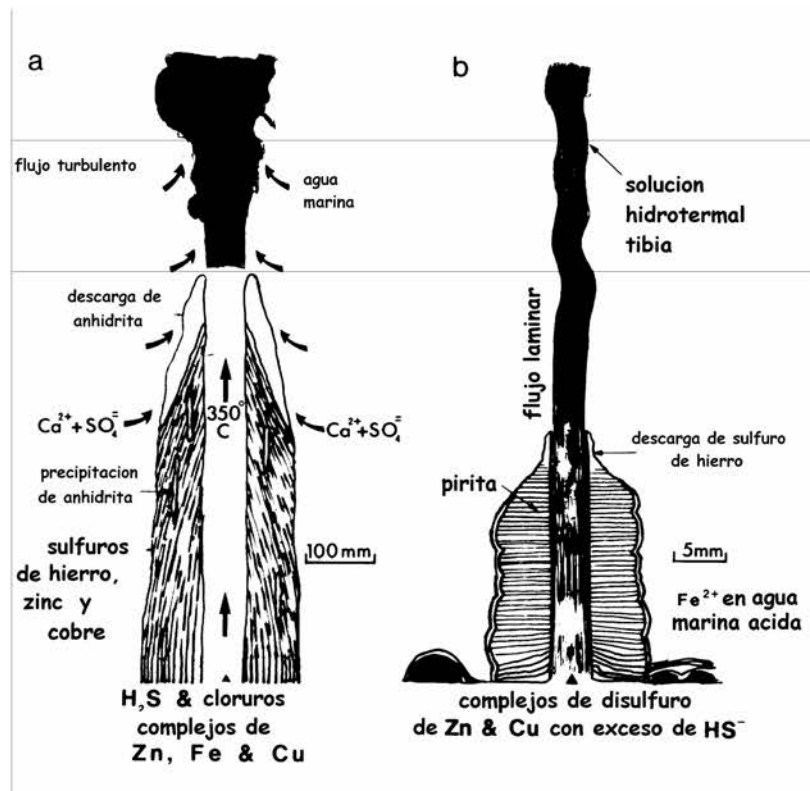
### **2.6.2. Ventilas Oscuras**

En las ventilas oscuras, la temperatura de los fluidos que arriban al fondo marino es usualmente superior a los 300°C. Estos sistemas están constituidos de metales y azufre, lo que motiva la precipitación en sulfuros.<sup>56</sup> En la gran mayoría de las ventilas oscuras, la exhalación es de 200-300m sobre la ventila, sin embargo, en el caso de las mega plumas encontradas en el Pacífico Norte, la exhalación alcanza hasta 1000 m sobre la ventila.<sup>57</sup> Los minerales precipitados típicamente son: calcopirita, pirrotita y anhidrita a altas temperaturas, seguido de pirita y esfarelita a bajas temperaturas. Algunas ventilas oscuras alcanzan dimensiones cercanas a los 30 m de ancho y 25 m de alto con altos contenidos de sulfuros de Cu, Fe y Ni.

La pirrotita, uno de los principales constituyentes, tiende a oxidarse rápidamente en agua marina, muchas ventilas que están compuestas predominantemente por pirrotita son inestables y son reemplazadas por una fase más estable (pirita o calcopirita). Algunos sistemas contienen sulfuros de Zn (wurtzita, ZnS).

Debido a las altas concentraciones de componentes reductores como Fe y H<sub>2</sub>S, los fluidos no se desvían significativamente del buffer de pirita-pirrotita, incluso después del contacto con el agua. Los sulfuros de Cu, Fe y Ni, contienen típicamente altas concentraciones de Co, Se y Mo, mientras que los de Zn, contienen altas concentraciones de As, Sb, Pb, Cd, Ag y Au.<sup>70</sup> Las condiciones redox y pH de los fluidos, son controlados principalmente por los gases disueltos en la fase vapor. El impacto inmediato con el ambiente marino oxida el fluido y eleva el pH a causa de la reacción entre CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>, lo que induce la precipitación de sulfuros y puede conducir a una abundante mineralización.<sup>52</sup>





**Figura 9.** Dos chimeneas y los procesos asociados a estas en su formación. a) Crecimiento de una chimenea oscura (black smoker) actual con precipitación preliminar de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) en agua fría, la temperatura de la solución es de  $350^\circ\text{C}$ . (Haymon and Kastner, 1981) b) Modelo del crecimiento de una chimenea oscura en el Hadeano. Los finos tubos funcionan como puntos de nucleación para precipitación del monosulfuro. Este monosulfuro se oxida a disulfuro. (Russell et al, 1989). Tomada de Yanagawa y Kobayashi, (1992).

La composición del fluido hidrotermal, refleja generalmente los tipos de rocas de los que los metales son filtrados en general volcánicas o sedimentarias.<sup>58</sup> En las Cordilleras oceánicas-MOR la disolución de sulfuros inmiscibles y la destrucción de minerales ferromagnesianos de basaltos son la mayor fuente de Cu, Fe, y Zn de los sistemas hidrotermales. En contraste, elementos como Pb y Ba, son derivados principalmente de la destrucción de feldespatos, que son particularmente abundantes en rocas felsicas. Las rocas felsicas más típicas son: andesitas y dacitas ricas en Pb y Ba. La Figura 9 muestra las diferencias y similitudes que hay entre las ventilas hidrotermales de la Tierra primitiva (Hadeano) y las actuales.

## 2.7 HIPOTESIS HIDROTERMAL DEL ORIGEN DE LA VIDA

Desde el descubrimiento de los sistemas hidrotermales y la vida asociada a estos en 1977, la hipótesis de que la vida haya surgido en un ambiente marino profundo con condiciones bastante

desfavorables ha atraído el interés de la comunidad científica, con la consecuente propuesta de hipótesis para explicar un origen de la vida en estas condiciones.

### **2.7.1. Hipótesis de Corliss**

En 1977 el oceanógrafo Jonh B. Corliss a bordo del submarino Alvin, situado en la dorsal de las Islas Galápagos y, a ~2500m de profundidad, encontró los manantiales hidrotermales submarinos con complejos sistemas de vida asociados a ellos, en lo que hasta entonces se consideraba un lugar frío y desolado.<sup>59,60</sup> Poco después, Corliss expuso su hipótesis hidrotermal del origen de la vida.<sup>61</sup> Esta hipótesis mantiene la noción de Oparin, en la que habría existido evolución de moléculas hasta organismos vivos, los cuales habrían sido heterótrofos, es decir, consumidores de materia orgánica para alimentarse y producir la mayor parte de sus constituyentes, la cual, habrían tomado del medio circundante.<sup>62</sup>

### **2.7.2. Hipótesis de Wächtershäuser.**

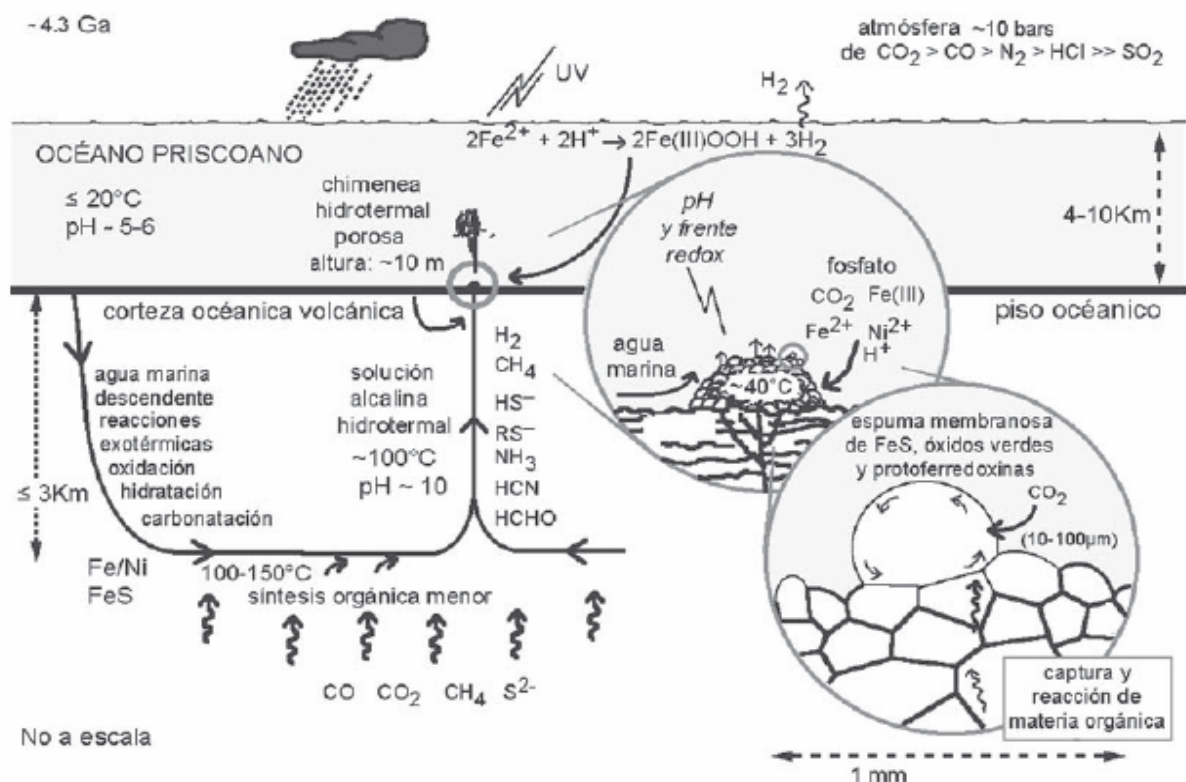
El escenario hidrotermal empezó a cobrar importancia cuando el químico alemán Günter Wächtershäuser, planteó la hipótesis, en la que los primeros organismos serían de tipo termofílico y quimioautótrofos. Tales organismos habrían estado dotados de un metabolismo basado en la superficie de metales de transición, principalmente sulfuros de hierro.<sup>63,64</sup>

### **2.7.3. Hipótesis de Russell**

Otra hipótesis, postulada por Michael Russell, indica que la vida surgió en los manantiales termales submarinos que contienen  $H_2S$  y Fe lixiviado por fluidos calientes de la primera corteza basáltica, rica en este metal.<sup>65</sup> La reacción de  $H_2S$  y Fe conduce a la formación de sulfuros de hierro como FeS y  $FeS_2$ , los cuales al contacto con el agua marina se precipitan, formando cristales microscópicos que a su vez forman el cuerpo de las ventilas. Russell propone que los poros de los cristales, fungieron como incipientes membranas y propiciaron el desarrollo de membranas verdaderas. (Véase Figura 10)

## 2.7.4. Otras hipótesis

Las arcillas, han resultado de particular interés en el estudio del origen de la vida. Se cree que estas fueron de vital importancia como concentradoras de los compuestos que se pudieron haber sintetizado, en virtud de su capacidad de adsorción y su particular estructura en láminas paralelas, que habrían funcionado como armazón para que los materiales orgánicos simples se convirtieran en polímeros. Un ejemplo de esto es el RNA y su posible formación mediante la adsorción selectiva por los monómeros de montmorillonita.<sup>66</sup>

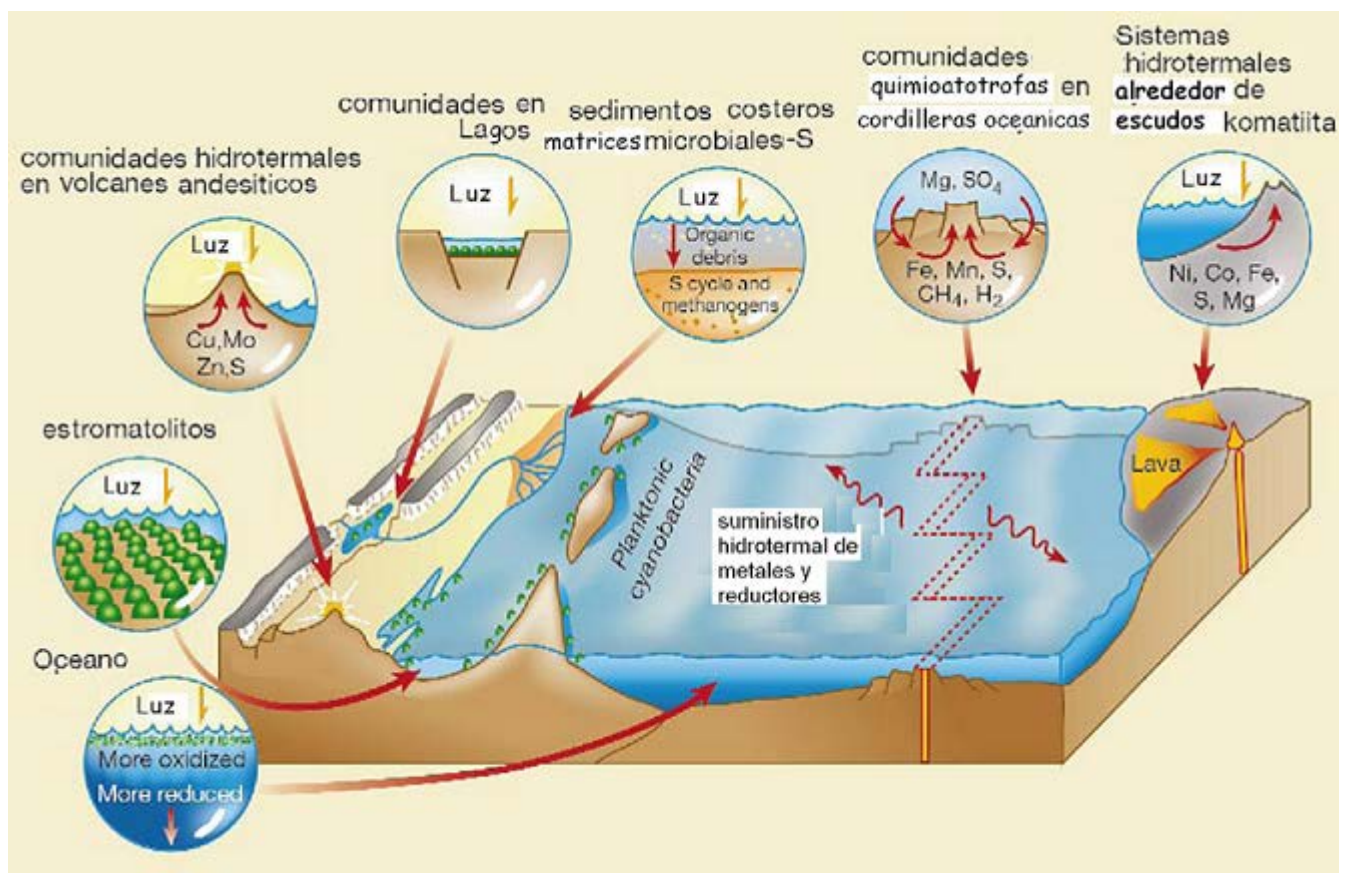


**Figura 10.** Muestra la hipótesis de Russell y colaboradores sobre el origen de la vida, que consiste en la presencia de una celda de circulación de agua por convección dentro del sustrato oceánico. El agua marina fría desciende hasta llegar a una fuente magmática de calor donde se calienta, con lo que adquiere el poder de lixiviar las rocas del piso oceánico llevando en solución, a la superficie del mismo, los componentes que precipitan como sulfuros metálicos en cuyos poros se aglutinan ulteriormente componentes orgánicos, en condiciones favorables para su evolución hasta la formación de los primeros organismos. Tomado de Russell, et al. **The origin of life at a submarine alkaline seepage,**

Evidencia geológica muestra que cierto tipo de vida estuvo presente en la Tierra al menos desde hace 3500 Ma y es probable que haya empezado antes de 3800 Ma.<sup>67</sup> Rocas de alrededor de 3500 Ma poseen evidencia fósil de biopelículas microbianas asociadas a un tipo de vida primitivo.

Estudios de material genético bacteriano y de arqueobacterias (grupo de unicelulares muy antiguo), sugieren la posibilidad de una entidad común, con características similares a un tipo de vida termófilo que pudo haber existido en la Tierra primitiva. La proximidad genética de bacterias hipertermofilas y arqueas, sugiere que tal ancestro, fue también un hipertermofilo.<sup>68</sup>

Otra evidencia de vida temprana son: los estromatolitos, estructuras órgano-sedimentarias producidas por unión, precipitación y atrapamiento de minerales principalmente  $\text{CaCO}_3$ .<sup>69</sup> Además de estas dos evidencias, filamentos de microfósiles encontrados en depósitos masivos de sulfuros volcánicos en Australia Occidental, que datan de 3200 Ma,<sup>70</sup> hacen suponer que la vida existió en la Cordilleras Oceánicas del Arqueano.<sup>71</sup> (Véase Figura 11)



**Figura 11** Mapa de ecología Arqueana –posibles lugares donde la vida pudo haber florecido. Las cordilleras oceánicas (mid-ocean ridges): comunidades quimiotrofas, incluyendo hipertermófilos; sistemas hidrotermales: quimiotrofos y fotosintéticos; pozas: fotosintéticos oxigenicos y antioxigenicos; océano: plancton fotosintético; lodos en el fondo marino: metanogenos y exploración en el ciclo del azufre. La atmósfera en esta época pudo haber sido rica en  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  con concentraciones menores de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  y  $\text{CH}_4$ . Tomado de Nisbet, E.G. *The realms of Archaean life*, (2001)

## 2.8 SINTESIS DE MOLECULAS ORGANICAS EN CONDICIONES HIDROTERMALES

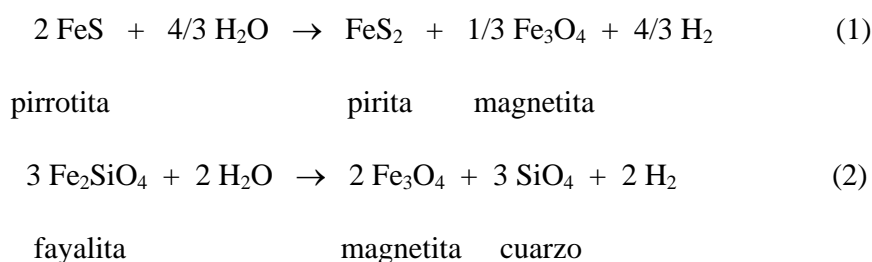
Para el estudio de los posibles mecanismos por medio de los cuales pudieron haberse generado las primeras moléculas orgánicas, ha sido necesario simular las condiciones que se cree existieron en la

Tierra primitiva. En esta sección abordaremos la síntesis de moléculas prebióticas y los dos tipos de sistemas de simulación que existen para el estudio de la síntesis de moléculas relacionadas con el origen de la vida.

### 2.8.1 Síntesis de moléculas en condiciones hidrotermales simuladas

Las altas temperaturas y presiones, así como la intervención de minerales, principalmente sulfuros de metales, han abierto caminos en la síntesis de moléculas orgánicas relacionadas con el estudio del origen de la vida. Existen grupos de minerales que controlan las condiciones redox en el piso basáltico, uno de estos grupos de minerales o ensambles es el constituido por: Pirita ( $\text{FeS}_2$ ), Pirrotita ( $\text{FeS}$ ) y Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), y se representa como PPM. Otro sistema es el constituido por Fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y Cuarzo ( $\text{SiO}_4$ ),<sup>72</sup> el cual se representa FMQ. La mayoría de los basaltos de las cordilleras oceánicas son ensambles de minerales FMQ.

El amortiguamiento mineral se representa en las siguientes reacciones:



Experimentos con  $\text{CO}_2$  y el ensamble FMQ a  $300^\circ\text{C}$  y 500 bares de presión, reportan síntesis abiótica después de 69 días de transcurrido el experimento, donde el 1% del  $\text{CO}_2$  presente inicialmente, se convierte en hidrocarburos como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$ .<sup>73</sup>

Se ha propuesto un tipo de reacciones metaestables denominadas: Fischer-Tropsh-Tipe (FTT) para la formación de moléculas orgánicas en la joven corteza con la intervención de diferentes clases de minerales.<sup>23</sup> El proceso de la reacción FTT involucra la conversión de CO en compuestos orgánicos a través de la reducción secuencial y polimerización de carbono en la superficie de un catalizador solido<sup>74,75</sup> Reacciones industriales tipo FTT son utilizadas para la síntesis de hidrocarburos a partir de CO y  $\text{H}_2$  con la intervención de hierro como catalizador. La reducción de  $\text{CO}_2$  a compuestos orgánicos en presencia de  $\text{H}_2$  y Fe (II) en olivinos, tiene al CO como probable intermediario.<sup>73</sup>

Existe evidencia de síntesis por medio de reacciones de tipo FTT de hidrocarburos lineales y ácidos grasos en montmorillonita o sulfuros metálicos como catalizadores.<sup>66</sup> Se ha demostrado también que es posible preparar aminoácidos y compuestos heterocíclicos de cadena limitada a partir de una mezcla de H<sub>2</sub>, CO y NH<sub>3</sub> por medio de estas reacciones.<sup>76</sup>

Un aspecto importante a considerar en la síntesis en condiciones hidrotermales, es el cambio de las propiedades fisicoquímicas del agua. En estas condiciones el agua mejora su capacidad como solvente para compuestos orgánicos y reduce sus propiedades de solvatación para especies iónicas debido a la pérdida de puentes de hidrógeno.<sup>77,78</sup> Con estas características, el agua se convierte en un medio reactivo para reacciones oxidantes y reductoras.<sup>79</sup> Se ha sugerido además, que las propiedades del agua a 300°C semeja a las de la acetona.<sup>80</sup> Todos estos cambios la hacen muy similar a un fluido supercrítico.

El pH es otro factor importante para la síntesis orgánica en condiciones hidrotermales. A temperatura ambiente el pH neutro es de 7, sin embargo, en los reservorios de alta temperatura mayores a 300°C el pH neutro es de alrededor de 5.5, lo que aplica para los fluidos hidrotermales. Como se puede observar en la Tabla 2 el pK<sub>w</sub> es de 11.30 a 300°C lo que supone un pH neutro de 5.65 esta propiedad es muy importante pues la síntesis llevada a cabo en condiciones superiores a este pH neutro, favorecerá la producción de moléculas orgánicas en los sistemas de simulación que actualmente se trabajan.

**Tabla 2**

Valores de la constante de disociación del agua como pK <sub>w</sub> 0- 300°C														
T°C	0	10	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300
pK <sub>w</sub>	14.94	14.54	13.99	13.27	12.71	12.26	11.91	11.64	11.44	11.30	11.22	11.20	11.22	11.30
pH neutral a cualquier temperatura = pK <sub>w</sub> /2														

<sup>79</sup>Nicholson, **Geothermal Fluids**, p.35

Las condiciones antes mencionadas del agua, motivan reacciones de condensación iónica, rompimiento e hidrólisis. En estas reacciones el agua participa como catalizador, reactivo y solvente.

Se han llevado a cabo algunas síntesis de moléculas orgánicas, usando las propiedades del agua como fluido supercrítico. La producción de acetato partiendo de metil tiol, agua supercrítica y CO en presencia de sulfuros de hierro y níquel, supone la similitud en funcionalidad del acetyl coenzima A (CoA) sintasa.<sup>81</sup>

La síntesis de ácidos grasos como el decanoico y piruvato a 250°C y 50,100 y 200 MPa de presión con la intervención de FeS también ha sido realizada con agua como fluido supercrítico.<sup>81</sup> Síntesis de aminoácidos ha sido demostrada por Yanagawa y Kobayashi.<sup>82</sup> Síntesis en autoclave como un fluido hidrotermal simulado y una mezcla de: metano, nitrógeno, y dióxido de carbono a 325°C han producido glicina, alanina, ácido aspartico, serina, ácido glutámico, sarcosina y ácido 2-aminobutirico. Otros experimentos fueron conducidos en presencia de pirita, pirrotita y magnetita (PPM) a un pH controlado por ácido carbónico. Hennet y colaboradores<sup>83</sup> han reportado la producción de mezclas racémicas de aminoácidos.

De particular importancia es la oligomerización de aminoácidos y monómeros de nucleótidos en condiciones hidrotermales, como lo han demostrado Imai y colaboradores.<sup>84, 85</sup> Algunas oligomerizaciones han sido realizadas dentro de vesículas lipídicas que a su vez se encuentran en ambientes hidrotermales simulados.<sup>86</sup>

### **2.8.2. Sistemas de simulación de condiciones hidrotermales**

Los estudios experimentales de síntesis FTT se realizan en dos diferentes tipos de sistemas: El primero de ellos es de *volumen fijo*, donde los reactivos y el agua son puestos juntos y calentados en un horno por cierto tiempo, después del cual, el reactor es abierto y los productos analizados. Estos dispositivos usualmente son construidos de acero inoxidable, lo que atrae algunos problemas con los datos obtenidos, debido a que el material del que esta hecho el reactor puede interaccionar con los reactivos catalizando algunas reacciones. Estos sistemas son baratos y de fácil uso, no obstante sus limitaciones.

El segundo tipo de sistemas es más sofisticado. En estos dispositivos los reactivos son puestos en una celda de reacción flexible, la cual se encuentra contenida en un vaso que a su vez es presurizado.

Comúnmente la célula puede ser fabricada de oro y óxido de titanio, que aparentemente no interviene como catalizador. Este sistema provee dos ventajas para el estudio de los sistemas hidrotermales: primero, la presión externa aplicada a la célula permite hacer experimentos sin la intervención de la fase de vapor asegurando que todos los reactivos se encuentren en fase líquida. Segundo, añadiendo una válvula es posible obtener muestras del progreso de la reacción estudiada a diferentes tiempos.<sup>87</sup> En el este trabajo el sistema empleado para hacer los experimentos fue de volumen fijo

## 2.9 EL HCN EN ORIGEN DE LA VIDA

La fijación de nitrógeno es el proceso por medio del cual el  $N_2$  es convertido en formas reactivas. El  $N_2$  es tan inerte en reacciones químicas comunes que se le ha considerado casi un gas noble. En condiciones normales (1 atm y 293K), las moléculas de  $N_2$  permanecen inertes debido a la gran estabilidad química que presentan.<sup>88</sup> La altísima energía necesaria para romper el triple enlace  $N\equiv N$  ( $945 \text{ kJmol}^{-1}$ ) tiende a hacer que la energía de activación sea demasiado grande.

A la Tierra primitiva llegó nitrógeno en formas reactivas procedente del espacio exterior. (Véase Tabla 3). La presencia de HCN en diversos ambientes del espacio interestelar y las atmósferas de Júpiter y Titan, hacen suponer que el HCN y ciano compuestos, estuvieron presentes en la Tierra primitiva, la cual, pudo haber poseído polímeros de HCN gracias al bombardeo cometario o por reacciones fotoquímicas en una atmósfera reducida.<sup>89</sup>

Existen evidencias químicas, como los  $\alpha$ -aminoácidos detectados en depósitos del Cretácico/Terciario, que presumiblemente provienen de cometas o meteoritos y que pueden ser derivados de polímeros de HCN.<sup>90</sup>

Una gran cantidad de nitrógeno reactivo se produjo endogenamente de los fenómenos meteorológicos de ese entonces como se muestra en la tabla 3.



**Tabla 3\***

**Fuentes de nitrógeno**

<b>Origen</b>	<b>Especies químicas</b>	<b>Producción (g/año)</b>
<b>Exógeno:</b>		
Cometas	<b>HCN/NH<sub>3</sub>≈1</b>	<b>10<sup>7</sup></b>
Partículas de polvo interplanetarias	<b>N-orgánicos</b>	<b>10<sup>10</sup></b>
<b>Endógeno:</b>		
Rayos cósmicos†	<b>NO</b>	<b>10<sup>9</sup> - 10<sup>10</sup>‡</b>
Plumas post-impacto¶	<b>NO</b>	<b>10<sup>12</sup></b>
Luz UV(λ<200nm)#	<b>N átomos</b>	<b>≥10<sup>13</sup> - 10<sup>14</sup></b>
Relámpagos volcánicos**	<b>NO</b>	<b>10<sup>12</sup> - 10<sup>13</sup></b>
Reducción de N <sub>2</sub> procedente de la corteza a causa de minerales <sup>91</sup>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>8.5 x 10<sup>8</sup></b>

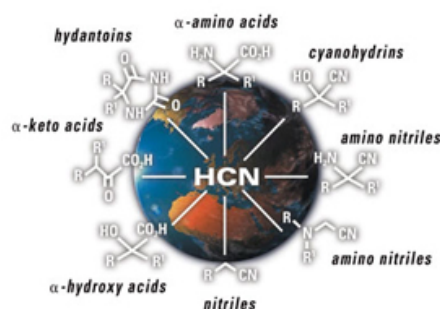
\*Navarro-González. **Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early Earth**,p.3123-3126 <sup>91</sup>Brandes, et al. **Abiotic nitrogen reduction on the early Earth**. p.365-367

La disponibilidad de nitrógeno en los sistemas hidrotermales se lleva a cabo a partir de la reducción de N<sub>2</sub> procedente de la atmósfera. Se ha mostrado, mediante estudios de isótopos de nitrógeno, que en el Arqueano, el nitrógeno era rico en <sup>15</sup>N, mientras que el nitrógeno del manto está empobrecido en dicho isótopo. Por eso se ha propuesto que el nitrógeno de la atmósfera haya sido suministrado por meteoritos carbonosos.<sup>15</sup> El nitrógeno es convertido en especies reactivas como NH<sub>3</sub>, mediante la interacción de óxidos de Fe y Fe metálico o bien, mediante la reducción de NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub> a NH<sub>3</sub> por medio de la interacción con sulfuros de hierro.<sup>91</sup> Esto hace posible la disponibilidad de nitrógeno para la síntesis de moléculas como aminoácidos y bases nitrogenadas.

Una de las formas reactivas de nitrógeno que se cree tuvo una gran importancia para la construcción de moléculas prebióticas fue el ácido cianhídrico. Este ha sido considerado molécula de partida en la síntesis prebiótica de aminoácidos y bases nitrogenadas. (Véase Figura 12)

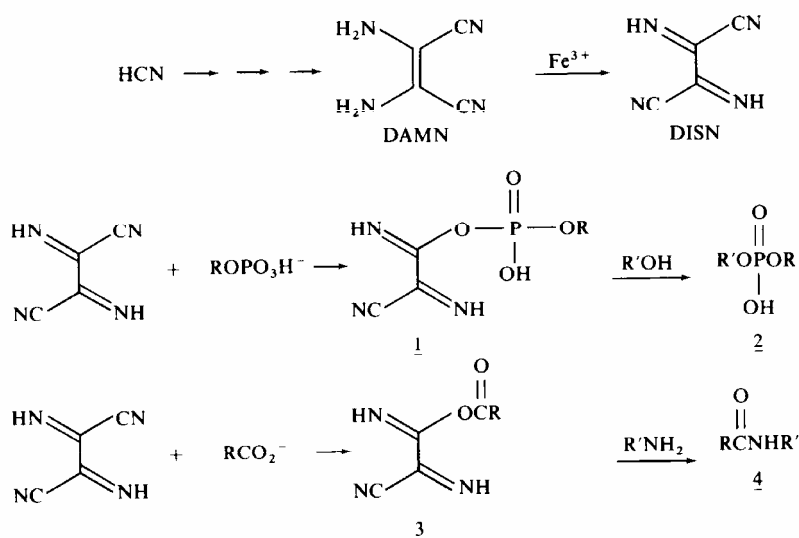
Una de las principales características del HCN es su condensación en soluciones acuosas diluidas, formando oligómeros (agregados de varias moléculas de CN) que al ser hidrolizados liberan

purinas, pirimidinas y aminoácidos. Otros compuestos como el cianoacetileno ( $\text{HC}\equiv\text{CCN}$ ) han sido usados como materiales de partida para experimentos de síntesis.<sup>92</sup>  $\text{HC}\equiv\text{CCN}$  y sus productos de hidratación como el cianoacetaldehído, son también precursores de pirimidinas en reacciones prebióticas simuladas.<sup>93</sup>

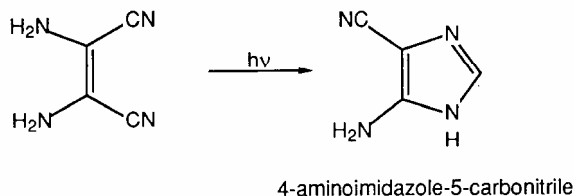


**Figura 12.** Productos provenientes de HCN en la industria actual.

El tetramero de HCN ( $\text{HCN}$ )<sub>4</sub>, denominado **diaminomaleonitrilo** (DAMN), ha sido de capital importancia para la síntesis de otros compuestos. La oxidación de esta molécula a diiminosuccinonitrilo (DISN) por medio de la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  depositado en montmorillonita ofrece una reacción rápida con nucleófilos, lo que sugiere la formación de derivados de fosfato y carboxilato: productos 1 y 3. Las mezclas anhidras de imino se condensan con grupos amino o hidroxilo para producir fosfodiésteres(2), péptidos(4) y pirofosfato.<sup>94</sup>



El DAMN puede sufrir también un re-arreglo mediado por interacción fotoquímica a 4-aminoimidazol-5-carbonitrilo,<sup>95</sup> el cual reacciona con HCN o derivados simples de este para formar adenina, guanina, diaminopurina e hipoxantina.<sup>96</sup>



Otros compuestos que proceden del HCN y pueden estar presentes en los sistemas hidrotermales son: cianoacetileno (HC≡CCN), cianamida (NH<sub>2</sub>CN) y cianógeno (CN)<sub>2</sub>. Otra posible vía para la formación de purinas, parte de formamida que procede a su vez de la hidrólisis de oligómeros de HCN.<sup>97</sup> Una de las primeras síntesis de purinas partió de formamida en solución acuosa con amonio y ácido cianhídrico.<sup>98</sup>

Se ha experimentado con rutas alternas para la formación de moléculas prebióticas, partiendo de cianuro de amonio como reactivo primario, de esto ha resultado la síntesis de adenina y guanina. Las pirimidinas 4,5- dihidroxipirimidina, 5-hidroxiuracilo, ácido orótico y uracilo son formadas de la hidrólisis de productos de auto condensación del HCN.<sup>99</sup>

### **III. MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **3.1 PREPARACIÓN DE LOS REACTIVOS**

##### **3.1.1. Fase gaseosa**

La fase gaseosa se preparó utilizando una mezcladora Linde FM-4660 equipada con un medidor de presión OMEGA DP-350, un medidor de vacío Combitron CM 351 y un medidor de temperatura OMEGA DP-80. Posee 8 canales electrónicos los que controlan y miden el flujo másico de gas por medio de conductividad térmica (Cada canal es utilizado para un gas en específico y, está conectado por medio de una tubería de acero inoxidable con el tanque respectivo). El flujo de mezclado es de máximo 20ml/min y mínimo de 2ml/min.

La mezcla de gases es almacenada en una bala (a la que previamente se le hace un vacío de  $2 \times 10^{-2}$ ) de acero inoxidable de 1 litro de capacidad, donde se expande y termina de mezclarse. (Véase Figura 13a y b.) Posteriormente se deja reposar por 2 horas para que se termine de mezclar. Una vez mezclados los gases pasan a través de un tubo de acero inoxidable donde se encuentra una válvula restrictora de flujo, ésta se emplea por seguridad y evita que la mezcla de gases regrese o cambie de línea.

La bala se conecta a la línea de vacío a través de una tubería de acero inoxidable, la cual pasa por una válvula neumática y luego por un transductor Omega PX-602, que mide la presión en la bala (conectado al medidor de presión Omega DP-350). Posteriormente la tubería se une a dos válvulas de flujo milimétrico: Nupro 55-4BMG y Nupro SS- 4BMRG, que sirven para controlar el flujo de gas de la bala a la línea de vacío.



**Figura 13a** Mezcladora de gases

**Figura 13b.** Balas en las que se almacenan

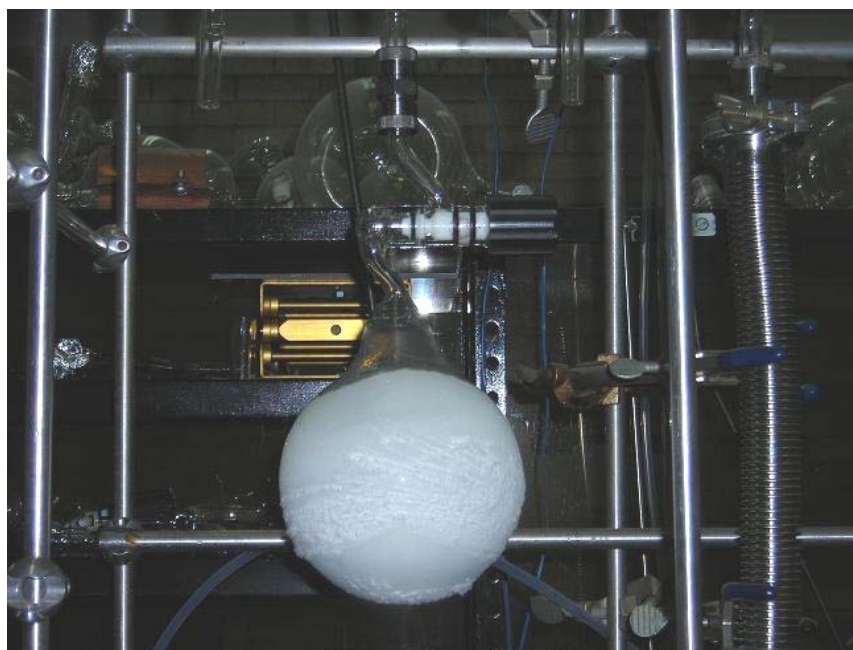
las mezclas.

### 3.1.2. Fase líquida

Para la preparación de la fase líquida, se utiliza una línea de vacío con la que se realiza la remoción de gases. En la línea de vacío existen dos detectores, uno de vacío mediano (Leybold TR 301 DN16KF modelo 15740 con filamento de tungsteno), que mide presiones de hasta  $9.9 \times 10^{-4}$  mbar. El segundo detector es de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813 con una reproducibilidad de 0.1%) y detecta presiones de 1 hasta 200 mbar. La lectura de las presiones se realiza a través de un medidor COMBITRON CM 351, que tiene un sistema Leybold para hacer una medición continua de vacío controlado por un microprocesador, el intervalo en el que opera es de  $9.9 \times 10^{-4}$  a 2000 mbar. En la línea de

vacío existen llaves plásticas para alto vacío las cuales están compuestas por tres empaques (O-ring), dichas llaves permiten el llenado y vaciado del reactor por medio de una bomba de vacío.

Esta línea de vacío se empleó para la evacuación de los gases atmosféricos de la solución de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0.1M, la cual se congela por medio del uso de nitrógeno líquido. (Véase Figura 14) Posteriormente se conecta el reactor con la mezcla a la línea. El vacío que se alcanza por este método es de hasta  $2 \times 10^{-2}$  mbar.



**Figura 14** Matraz congelado con nitrógeno líquido

La preparación de las muestras requiere de doble degasificación, la primera es la eliminación del  $\text{CO}_2$  del agua bidestilada por medio de calor y, la segunda es la evacuación de los gases atmosféricos, ésta se realiza una vez preparada la solución por medio del congelamiento de la solución con nitrógeno líquido y la línea de vacío.

### **3.1.3. Fase sólida**

En la fase sólida del sistema de simulación se empleo pirita. Este mineral se encuentra en los sistemas hidrotermales abundantemente tanto en las chimeneas blancas como en las oscuras, pero es más abundante en estas últimas. Es por ello que en este estudio

nos interesa observar si este mineral es capaz de catalizar la formación de ácido cianhídrico en condiciones similares a un sistema hidrotermal.

La pirita de origen hidrotermal colectada en las filipinas, fue analizada para comprobar su pureza por medio de difracción de rayos X, la cual resulto de 99% (véase anexo E). Debido a su origen natural, se realizó otro estudio de composición para verificar que no hubiera inclusiones de gas atrapado dentro de la pirita.

La pirita formada de manera natural, puede contener burbujas de gas. Al ser calentada en las condiciones que simulaban un ambiente hidrotermal, podría liberar gases y quizá en estos gases habría HCN que, junto con otros gases provendría de la formación del mineral, esto podría intervenir de manera negativa con los resultados esperados.

El análisis realizado prosiguió de la siguiente manera: El mineral fue triturado y separado en tamaños de partícula por medio del uso de mallas. Una vez triturado se seleccionó el tamaño de partícula entre 300 y 850 $\mu$ m (mallas de 50 y 20 aproximadamente). El mineral fue lavado según los pasos mencionados en el apéndice A. Posteriormente, se prepararon tubos que se sometieron a la técnica de Pirolisis-Gases- Espectrometría de Masas.

La temperatura a la que se sometió la pirita en el análisis fue de 500°C durante 30 minutos. Este procedimiento se realizó por triplicado. (Ver anexo E)

Por otro lado la cantidad de pirita depositado en el reactor fue de aproximadamente 3 gramos en cada experimento, el tamaño de partícula no vario en ninguno de las pruebas realizadas.

## **3.2. EQUIPO**

### **3.2.1 Reactor *Parr* para simulación hidrotermal**

Las simulaciones hidrotermales se recrean dentro de un reactor *Parr* de volumen fijo, el cual consiste de un recipiente de acero inoxidable que soporta una presión máxima de

550 bares y una temperatura de 500°C, con un volumen de 500ml. La circulación del fluido se realiza mediante un agitador magnético controlado por una consola digital *Parr 4845*, la cual controla la temperatura y mide la presión del fluido. (Véase Figura 15) Como se mencionó en la sección 1.8.2 este tipo de equipo es de uso común en experimentos relacionados con el estudio de sistemas hidrotermales por su bajo costo, a pesar de las posibles interacciones que pudiera tener con los reactivos.



**Figura 15** Reactor Parr. <sup>114</sup>

### **3.2.2 Otros equipos utilizados son:**

Balanza analítica Mettler AE240

Potenciostato Tacussel tipo PRG5

Graficador Yokohama tipo 3036-Y- Recorder

Milivoltmetro Tacussel Electronic tipo S6N

Electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl(aq) Tacussel 3M

Electrodo auxiliar de Platino

Electrodo de trabajo: electrodo de gota de mercurio



### *Material de uso común en el laboratorio*

Vasos de precipitado, vidrios de reloj, matraces volumétricos, pipetas, micropipeta, espátula, celda electroquímica, soportes, anillos, pinzas, etc.

### **3.2.3 Reactivos**

Bicarbonato de amonio $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	R.A.	Mallinckrot	USA
Hidróxido de Sodio NaOH	R.A.	J.T. Baker	USA
Cianuro de Potasio KCN	R.A.	Merck	MEXICO
Nitrógeno de alta pureza		99.99%	Praxair Inc.
			MEXICO
Dióxido de Carbono de alta pureza	99.99%	Praxair Inc.	MEXICO
Agua bidestilada			

## **3.3 METODOLOGÍA**

### **3.3.1. Experimentos realizados.**

Se realizaron experimentos modificando el tiempo de reacción, la temperatura, la cantidad de pirita y las fuentes de carbono y nitrógeno. Además se hicieron blancos para verificar que el material del reactor no hacia las veces de catalizador. A la temperatura de 350°C la presión alcanzada en nuestro sistema de simulación es de 2400 psi aproximadamente. Los experimentos se realizaron una sola vez, debido a que el equipo se averió por casi un semestre, lo que impidió hacer varias determinaciones para un mismo experimento.

### **Blancos**

Para verificar que el material de que el reactor de simulación esta hecho, no interfiriera con los datos obtenidos de la experimentación se realizaron los siguientes blancos: 200mL de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0.1M sin pirita a  $350^\circ\text{C}$  por 6 horas y, pirita y agua sin  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0.1M a  $350^\circ\text{C}$  por 6 horas.

a) **Tiempo de reacción.**

Se prepararon 200ml de una solución de bicarbonato de amonio 0.1M y 3 gramos de pirita aproximadamente. Esta mezcla se preparo 7 veces pues el tiempo de reacción vario desde 30 minutos hasta 6 horas. La temperatura fue de  $350^\circ\text{C}$  de en todas las muestras.

b) **Temperatura.**

Se prepararon 200ml de una solución de bicarbonato de amonio 0.1M y 3 gramos de pirita aproximadamente. Las temperaturas variaron desde los  $150^\circ\text{C}$  hasta los  $375^\circ\text{C}$  y el tiempo de reacción fue de 3 y 6 horas.

c) **Variación de la cantidad de pirita.**

Se prepararon 200ml de una solución de bicarbonato de amonio 0.1M se agregaron en el reactor 3, 6 y 9 gramos de pirita para cada experimento. La temperatura fue de  $350^\circ\text{C}$  y el tiempo de reacción de 6 horas.

d) **Fuentes de carbono y nitrógeno.**

En la Tierra primitiva la producción de especies reactivas de nitrógeno fue un prerequisite fundamental para la evolución de la vida en la Tierra.<sup>102</sup> Se cree existió una filtración de gases hacia el piso oceánico como:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{N}_2$ . La composición de los gases magmáticos en el periodo Arqueano no es bien conocida; sin embargo, las exhalaciones volcánicas hawaianas modernas, cuya composición esta constituida de:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ,<sup>88</sup> hace suponer la composición que pudieron tener los sistemas hidrotermales de aquella época. Basado en esto, se preparó una mezcla de  $\text{CO}_2$  /  $\text{N}_2$  con

50% de cada gas. La simulación con una mezcla de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ , supone que el nitrógeno provino del desgasamiento de la corteza al igual que el dióxido de carbono.<sup>72</sup>

Por otro lado, se preparó una solución de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0.1M. El bicarbonato de amonio, se descompone en  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$ , sobrepasando los  $60^\circ\text{C}$ . La molécula de  $\text{NH}_3$  se produce a partir de la interacción de óxidos de nitrógeno y sulfuros metálicos, y por la reducción de  $\text{N}_2$  mediada por el hierro metálico depositado en la corteza.<sup>91</sup>

### **3.3.2. Análisis de las muestras.**

Una vez que se sometieron las muestras a los diferentes parámetros, se enfrió el reactor hasta los  $30^\circ\text{C}$  aproximadamente. Posteriormente se removió la parte principal del reactor donde estaba contenida la muestra y se trasladó a la campana, esto para evitar los gases al abrir el reactor. Una vez abierto se tomó una alícuota de 15 ml y se midió el pH.

#### **3.3.2.1 Análisis cualitativo.**

Para realizar el análisis cualitativo de la muestra, se trabajó sobre la base de la electroquímica analítica por el método de la polarografía de impulsos. Por medio de la comparación de la muestra con un patrón de  $\text{CN}^-$ .

#### **3.3.2.2. Análisis cuantitativo.**

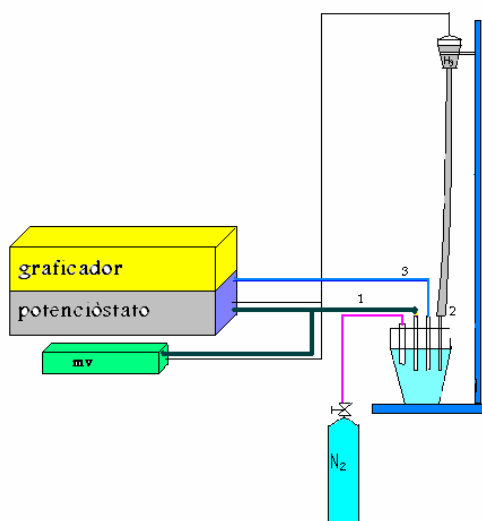
Para realizar el análisis cuantitativo, se usó la polarografía de impulsos, debido a que por medio de ésta es posible un límite de detección más bajo.

Se realizó una curva de calibración de  $\text{CN}^-$ , utilizando una solución de KCN 0.0203M como solución patrón y NaOH 0.05M como electrolito soporte.

Con el electrodo de gota de mercurio (EGM) se observa una señal bien definida de la oxidación, que se incrementa de manera regular al hacer adiciones patrón.

Para trazar las curvas de intensidad contra potencial se montó el sistema con tres electrodos representado en la Figura 16. En la celda se colocaron 40 ml de electrolito soporte NaOH 0.05M, posteriormente se eliminó el oxígeno disuelto burbujando nitrógeno durante 10min. El nitrógeno se burbujeó en todas las determinaciones con el fin de obtener

una atmósfera libre de oxígeno. A la curva obtenida se le conoce como voltamperograma y de forma particular como polarograma si se utiliza el electrodo de gota de mercurio (EGM).

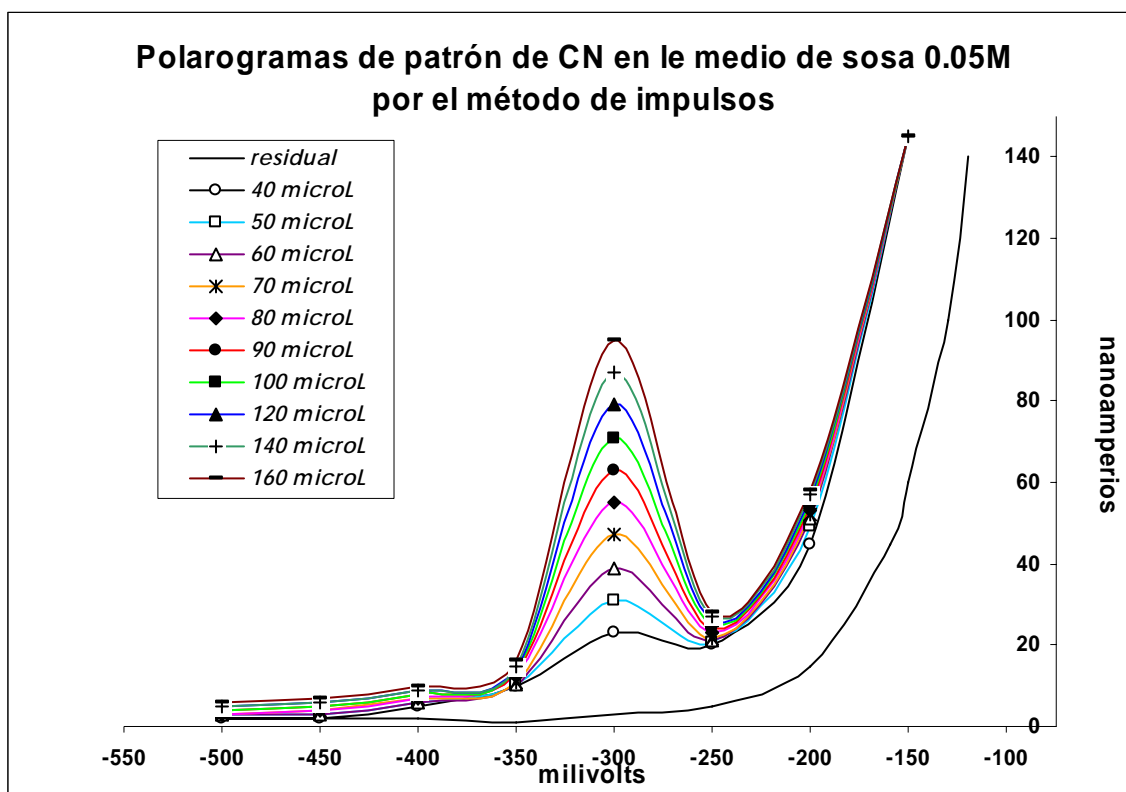


**Figura 16** Polarógrafo

1. Electrodo de referencia;
2. Electrodo de trabajo;
3. Electrodo auxiliar.

### 3.3.3. Trazado de los polarogramas

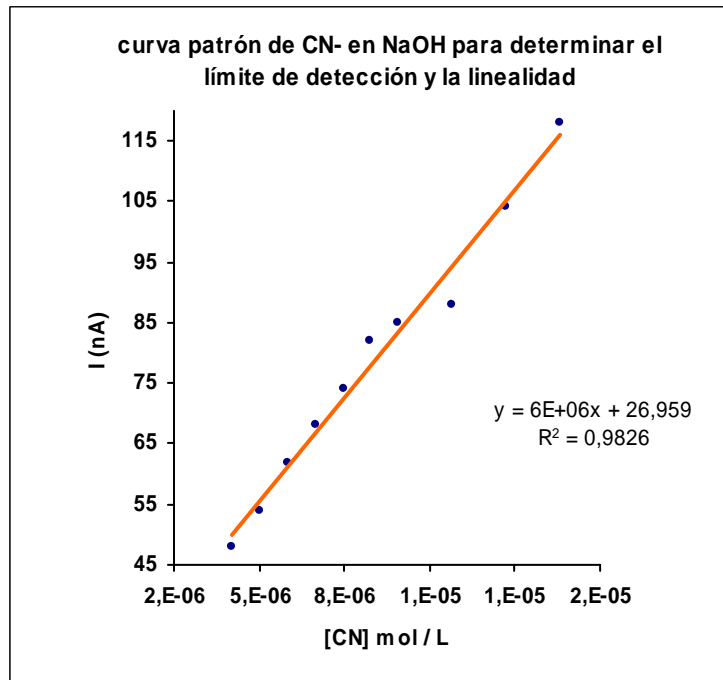
Se trazó primero la curva residual, correspondiente al electrolito soporte. Posteriormente se trazaron las curvas correspondientes para cada adición del patrón, con esto se obtuvieron gráficas de intensidad en función de la concentración de  $CN^-$ , usadas para determinar el dominio de electroactividad, el límite de detección y la linealidad del método. (Véase Figura 17 y anexo C.)



**Figura 17.** Polarogramas de patrón de CN en el medio de NaOH 0.05M por el método de impulsos trazados en las siguientes condiciones. Impulso: 100mV, altura de la columna: 75cm, velocidad de barrido 2mV/s, tiempo de goteo: 1.5seg. Residual: 40ml de la solución de NaOH 0.05M. Adiciones sucesivas de 10μL de patrón de concentración 0.0203M de KCN

### 3.3.4 Limite de detección y linealidad del método

Para determinar el límite de detección se hicieron adiciones del patrón y se trazaron los polarogramas por el método de impulsos. El cual es más sensible que la polarografía clásica. Una vez tomadas las lecturas se procedió a la elaboración de la grafica de regresión lineal. (Véase Figura 18)



**Figura 18.** Grafica de dispersión y regresión lineal para la curva patrón de CN<sup>-</sup> en NaOH para determinar el límite de detección y la linealidad del método  $y = 6E+06x + 26,959$   $R^2 = 0,9826$ . En el apéndice X se muestran los valores calculados para esta curva.

Limite de Detección	Linealidad
$4.02 \times 10^{-6}$ M	0.9818

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 CONDICIONES DEL ANÁLISIS POLAROGRÁFICO.

#### 4.1.1 Dominio de electroactividad

El dominio de electroactividad, está relacionado con la distancia que hay entre la barrera catódica presentada por el electrolito soporte y, la señal del compuesto que se va a evaluar, en este caso CN<sup>-</sup>.

Para la medición de CN se estableció que fuera el hidróxido de sodio el electrolito soporte, esto debido a dos fenómenos importantes para el caso de soluciones que contienen al grupo ciano.

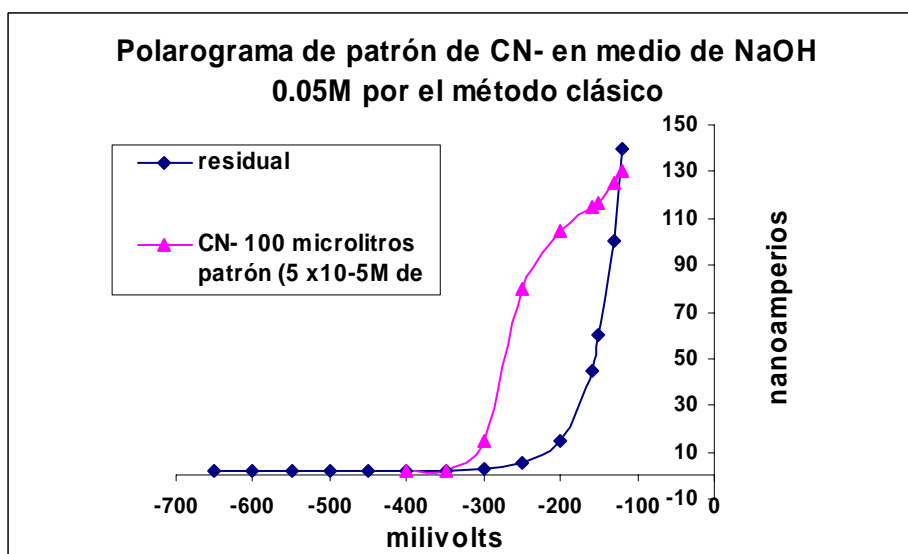
El primero de ellos, es la polimerización de la molécula que se lleva a cabo en soluciones con pH entre 5 y 11. Estos polímeros son de particular interés debido a que de ellos se han obtenido purinas, pirimidinas y aminoácidos en la hidrólisis. En algunos casos estos oligómeros contienen precursores de polipéptidos.<sup>100</sup> La sosa a pH mayor de 11 evita la formación de estos polímeros y mantiene el grupo ciano libre en la solución para poder ser cuantificado. Es por esto que el electrolito soporte fue NaOH 0.05M que corresponde a un pH de 12.7.

El segundo motivo es que la sosa no interactúa con el CN<sup>-</sup> como lo haría por ejemplo soluciones de NH<sub>3</sub> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en las que si se polimeriza. Otras soluciones no fueron probadas debido a la adecuada señal que se observaba en el equipo con este electrolito soporte. En la tabla 4 se pueden observar los datos correspondientes al electrolito soporte. Fue necesario además trazar un polarograma por el método clásico para determinar el potencial de media onda, es decir, el potencial normal condicional del sistema. Con esto es posible saber el potencial al cual, aparece la señal de la molécula de CN<sup>-</sup>. (Véase Figura 19)

Tabla 4

Potencial de la barrera catódica usando electrodos de [(Ag/AgCl/KCl <sub>aq</sub> 3M)/EGM/Pt] Por polarografía de impulsos.					
Electrolito soporte 0.05M	pH	Barrera Catódica	Barrera Anódica	Señal de CN <sup>-</sup> (mV)	ΔE (mV)
NaOH	12.7	-1800	-100	-267.49	-1532.51

La mayor distancia entre la barrera catódica y la señal de HCN (ΔE) permitió definir la señal, por lo que fue fácil distinguir y medir el incremento en la intensidad de la corriente.



**Figura 19.** Polarograma trazado en las siguientes condiciones: Impulso 25mV. Altura de la columna: 75cm, velocidad de barrido 2mV/s, tiempo de goteo: 1.5seg. Residual: 40ml de las solución de NaOH 0.05M. 100μL del patrón.

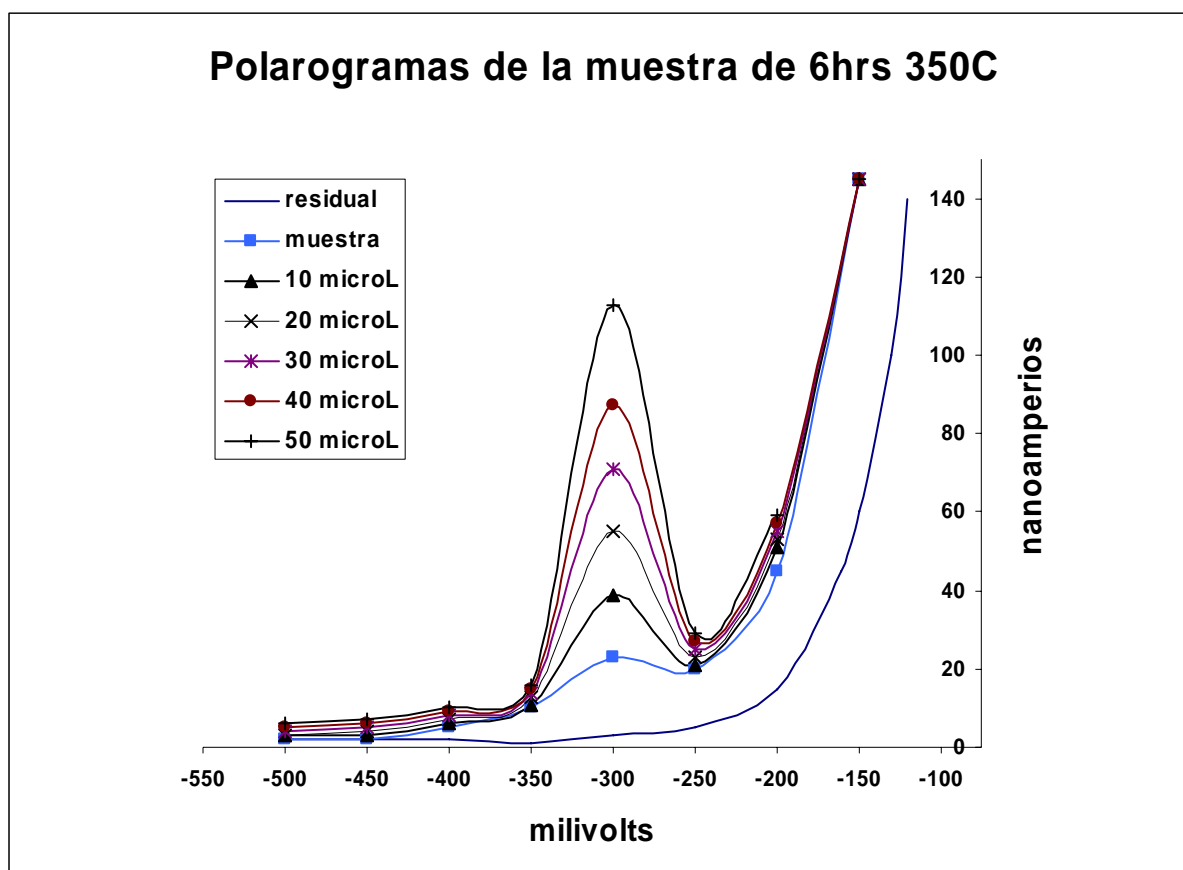
Para el CN<sup>-</sup> en medio de NaOH al representar gráficamente  $\log(i - i_{\text{limite}}/i)$  vs E (ver anexo B) se obtuvo la ecuación:  $y = 67.552x - 267.49$ . Donde:  $E_{1/2} = -267.49$  mV/ECS para el sistema Hg → Hg oxidado representa el potencial al cual aparece la señal de CN<sup>-</sup>. En el caso de los cianuros la cuantificación se lleva a cabo por medio de la oxidación del Hg.



## 4.2 DETERMINACIÓN DE $\text{CN}^-$ EN LAS MUESTRAS.

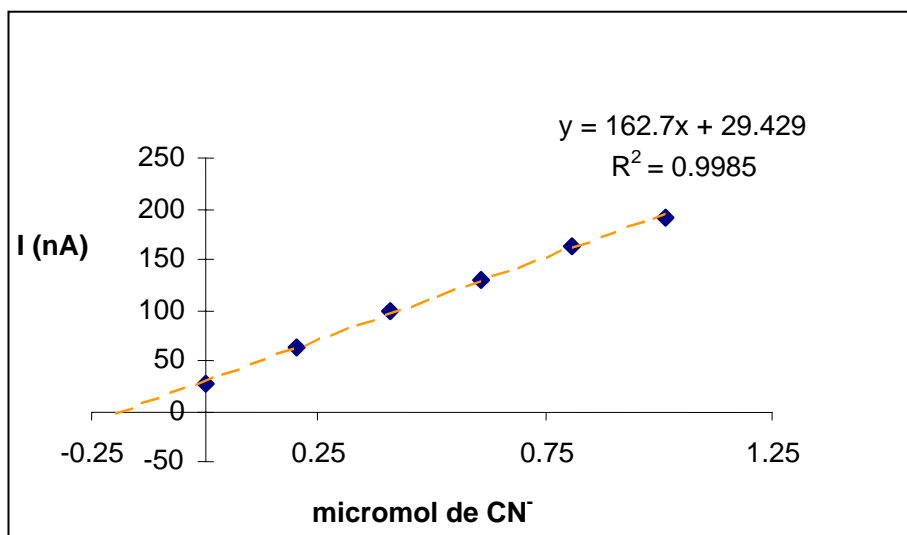
Para calcular la concentración de  $\text{CN}^-$  en las muestras se usó el método de adiciones patrón. Este método consiste en añadir cantidades conocidas de analito al problema cuyo contenido en analito se quiere determinar. A partir del aumento de señal, se deduce cuánto analito había en la muestra problema. Este método requiere una respuesta lineal frente al analito. La adición patrón es especialmente apropiada cuando la composición de la muestra es desconocida o compleja y afecta a la señal analítica.

Al electrolito soporte se le adicionó una cantidad conocida de muestra y se hicieron adiciones sucesivas del patrón, para analizar el comportamiento de los polarogramas y posteriormente conocer la concentración de la muestras. La determinación de la concentración de  $\text{CN}^-$  utilizando el método de adición patrón se presenta en la Figura 20.



**Figura 20.** Determinación de  $\text{CN}^-$  en muestra de 350°C y 2400 psi por 6hrs con 3 gramos de pirita, trazado en las siguientes condiciones: Impulso: 100mV. Altura de la columna: 75cm, velocidad de barrido 2mV/s, tiempo de goteo: 1.5seg. Residual: 40ml de la solución de NaOH 0.05M. Adiciones sucesivas de 10 $\mu\text{L}$  de patrón de concentración 0.0203M de KCN. Alícuota de muestra 900 $\mu\text{L}$ .

Posteriormente se trazo por el método de mínimos cuadrados la recta correspondiente, la cual, se extrapolo a cero con el eje de las abscisas, con esto se obtenían los micromoles de  $\text{CN}^-$  en la muestra. Véase Figura 21.



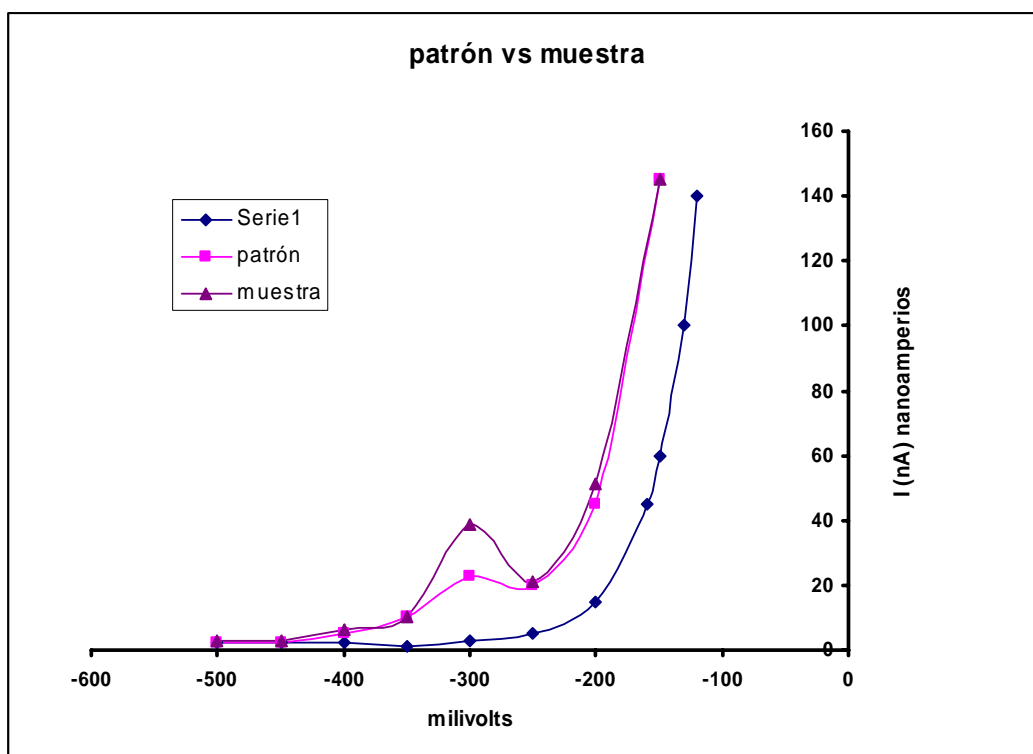
**Figura 21** Extrapolación de resultados obtenidos de un muestra de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0.1M 6 horas  $350^\circ\text{C}$  y 3 gramos de pirita.

La concentración obtenida de la interpolación es dividida entre la cantidad de alícuota de la muestra. La cual fue de 900 microlitros esto es:  $0.1809/900$  microlitros =  $0.0002 \pm 2.87 \times 10^{-5}$  M

### 4.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES.

#### 4.3.1 Análisis cualitativo

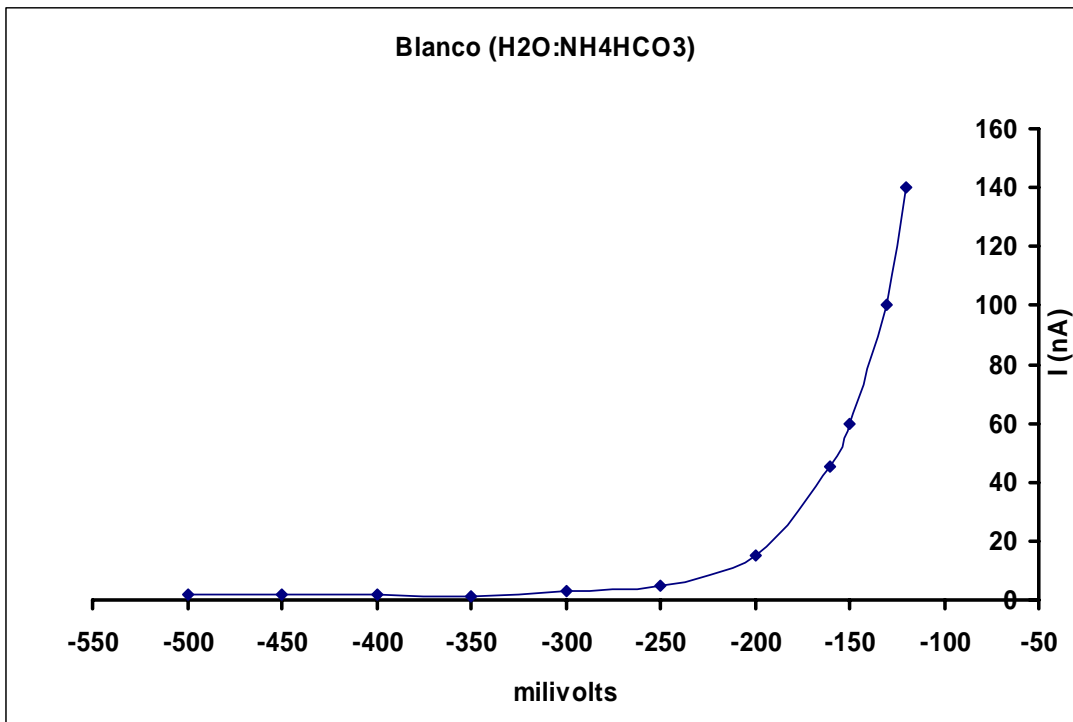
La identificación de la molécula de  $\text{CN}$  se realizó por medio de la comparación de la señal de una alícuota de solución patrón de  $\text{CN}$  con una muestra tomada del reactor. La técnica analítica de adición patrón que se utilizó para el análisis de las muestras procedía de la misma manera, a la señal de la muestra se superponía una concentración cada vez mas grande de solución patrón, es por eso que cada análisis de cada muestra implicaba un análisis cualitativo además de un análisis cuantitativo. (Véase Figura 22)



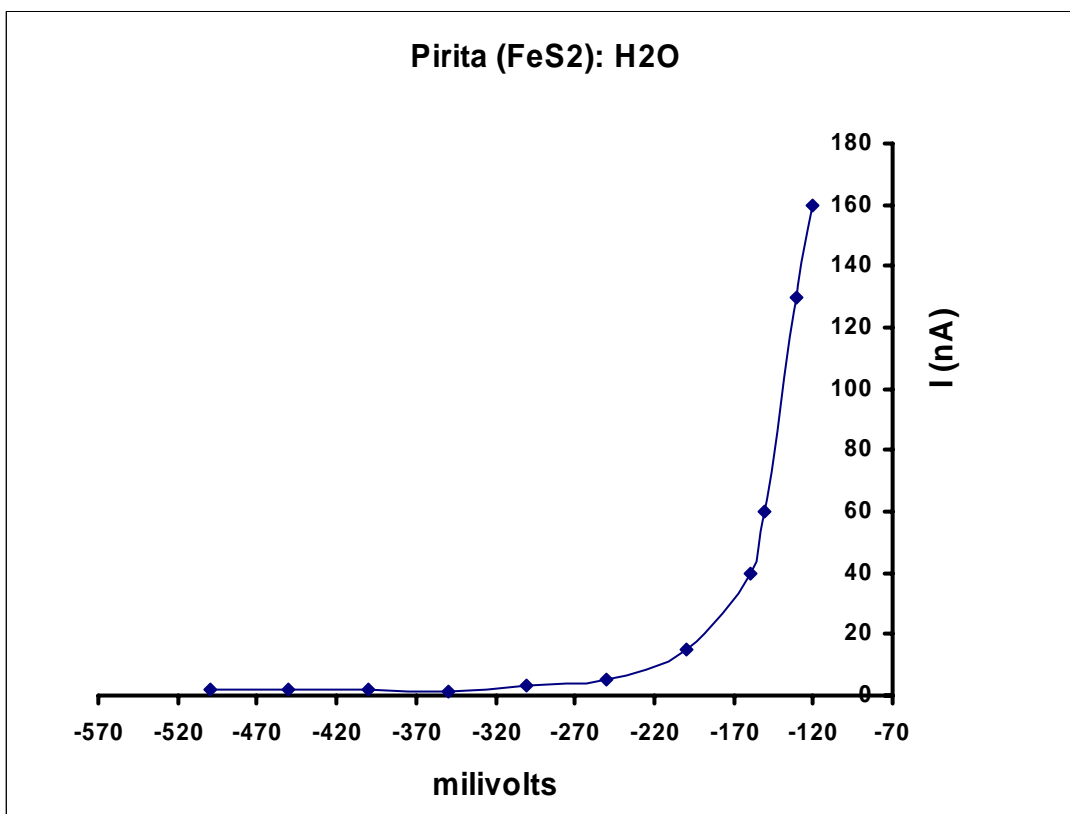
**Figura 22.** Muestra de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0.1M 6 horas  $350^\circ\text{C}$  y 2400psi y 3 gramos de pirita y patrón  $300\mu\text{L}$  de KCN 0.02303M. Trazado en las siguientes condiciones: Impulso: 100mV. Altura de la columna: 75cm, velocidad de barrido 2mV/s, tiempo de goteo: 1.5seg. Residual: 40ml de la solución de NaOH 0.05M.

### 4.3.2 Blancos

Para verificar que el material de que el reactor de simulación esta hecho, no interfiriera con los datos obtenidos de la experimentación se realizaron los siguientes blancos:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0.1M sin pirita y agua a  $350^\circ\text{C}$  y 2400psi por 6 horas, no se detecto  $\text{CN}^-$  y; pirita y agua a  $350^\circ\text{C}$  y 2400psi por 6 horas, no se detecto  $\text{CN}^-$ . Para ambos blancos las muestras tuvieron un pH de 11.5 y 11.7 respectivamente. A continuación se muestran los polarogramas de ambos blancos donde solo se ve la señal del electrolito soporte. (Véase Figuras 24 y 25)



**Figura 23.** NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 0.1M sin pirita y agua a 350°C y 2400psi por 6 horas.



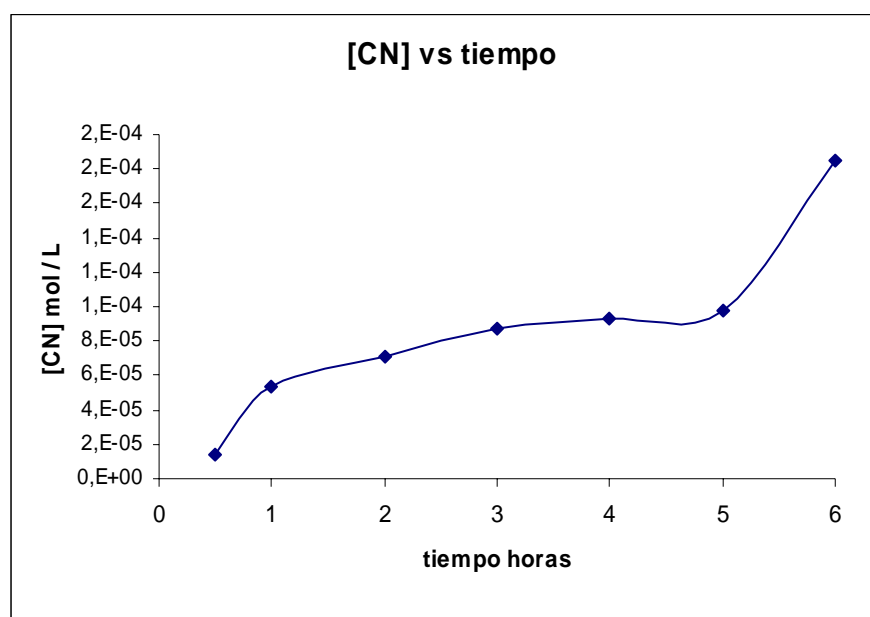
**Figura 24.** Pirita y agua a 350°C y 2400psi por 6 horas.

En el caso de las muestras experimentales el pH fue de 10 en todos los casos. Suponemos que esto se debió a la reacción de neutralización entre el HCN generado y el H<sub>2</sub>S que también se generó como una consecuencia de la exposición de la pirita. Se ha reportado la síntesis de otros compuestos ácidos, incluyendo aminoácidos, pero en este trabajo solo nos enfocamos a la búsqueda de la molécula de <sup>-</sup>CN.

#### 4.3.2 Tiempo de reacción

El periodo de reacción es un factor importante en la producción del HCN. En este trabajo se logró la síntesis de HCN después de 30 minutos de reacción con una temperatura de 350°C y 2400psi, una concentración de 200ml de NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 0.1M y 3 gramos de pirita. Los experimentos se realizaron hasta 6 horas y como se puede observar en la figura 25 después de 4 horas la producción aumenta notablemente, a las 6 horas es evidente la producción del HCN.

El tiempo de experimentación del presente trabajo es de gran importancia, puesto que la gran mayoría de los experimentos de síntesis orgánica donde hay especies nitrogenadas, reportan tiempos superiores a las 24 horas de reacción. Con este resultado es posible suponer que si la cantidad de tiempo es superior quizá sería posible la producción de un mayor número de moléculas producidas en los sistemas hidrotermales.

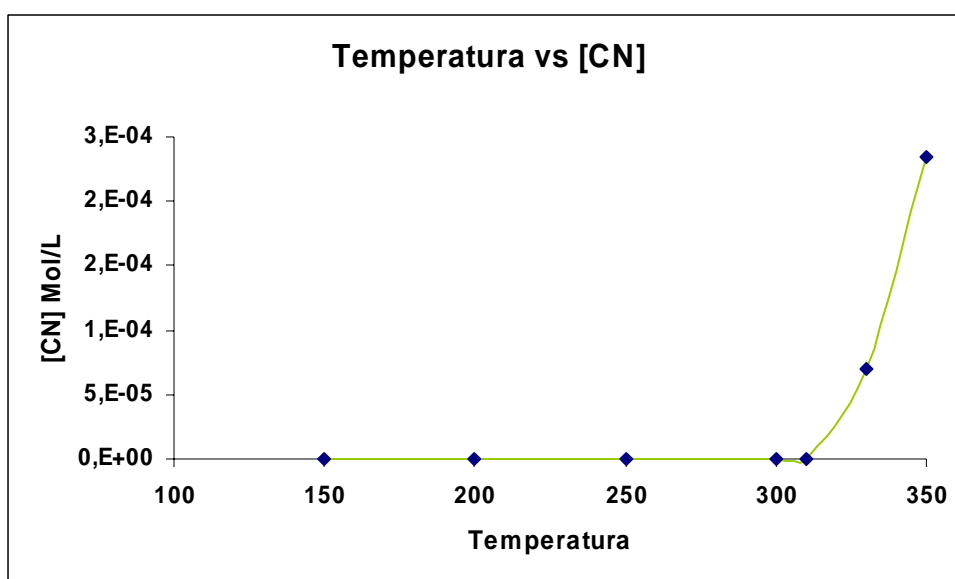


**Figura 25.** Condiciones experimentales: 350°C y 2400psi, 200ml de NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 0.1M, 3gramos de Pirita (FeS<sub>2</sub>) y tiempos de reacción de 30 minutos hasta 6 horas.

Si sabemos que el tiempo que toma al agua marina llegar hacia los reservorios pueden durar algunos miles de años y que a lo largo de este trayecto se van dando reacciones de síntesis orgánica, que el tiempo de residencia del fluido en las zonas de reacciones es menor a un año,<sup>36</sup> y que en el pasado la actividad hidrotermal fue cinco veces mas abundante.<sup>20</sup> Es posible suponer que la contribución de estos sistemas pudo haber sido de gran importancia para el aporte de moléculas necesarias para el origen de la vida.

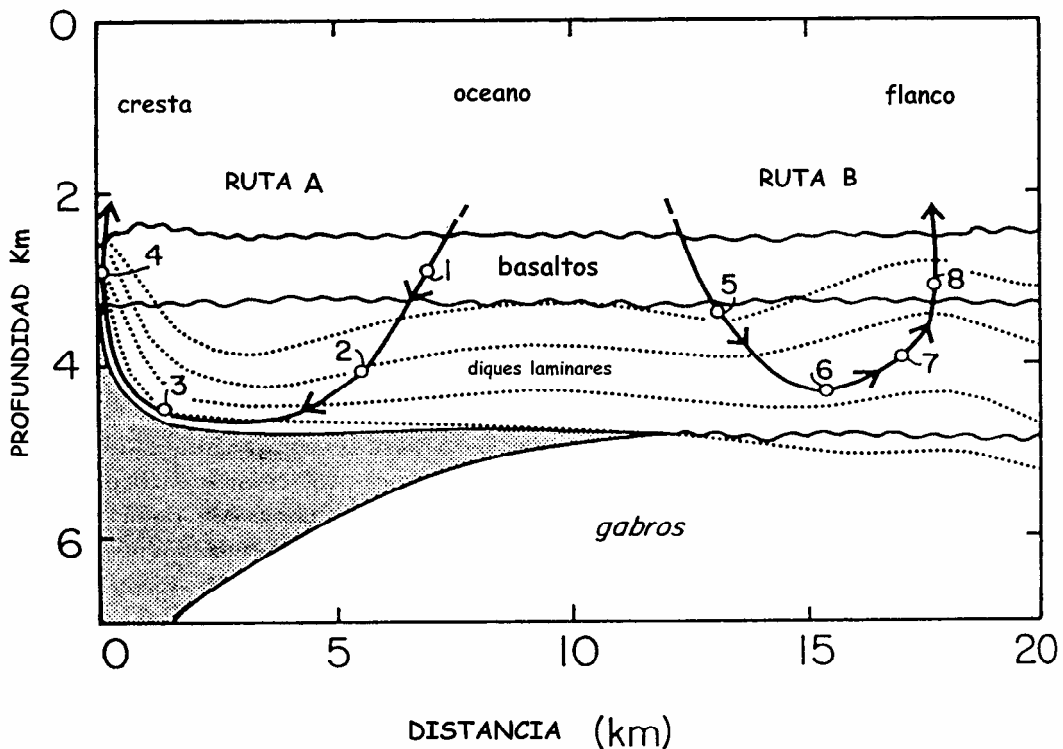
#### 4.3.3 Síntesis de HCN a diferentes temperaturas.

El propósito de los siguientes experimentos realizados fue para conocer a que temperatura era posible la síntesis de  $\text{CN}^-$ . La cantidad de bicarbonato de amonio fue de 0.1M en 200ml con 3 gramos de pirita. (Véase Figura 26)



**Figura 26.** Concentración de  $\text{CN}^-$  en Mol /L vs Temperatura. Condiciones experimentales: 6 horas, 200ml de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0.1M y 3 gramos de Pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

Datos teóricos de Shock<sup>72</sup> predicen la producción de HCN a temperaturas desde los 100°C hasta los 250°C según los minerales con los que interactúa el fluido; el gradiente de temperatura periférico a la fuente de calor y la penetración del agua hacia el subsuelo marino.<sup>72</sup> (Véase figuras 27, 28 y tabla 5)

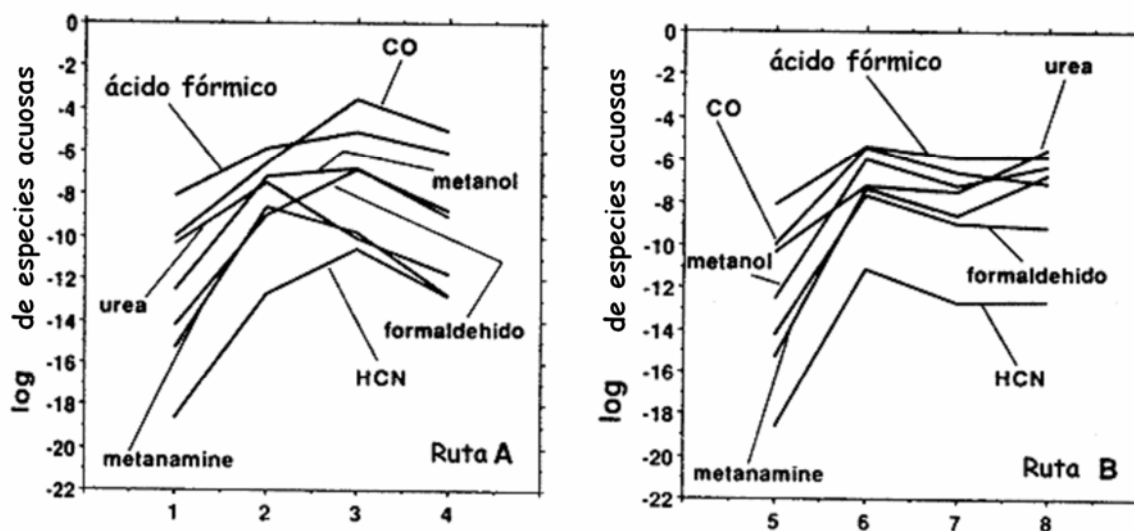


**Figura 27.** Sección transversal esquemática de la corteza oceánica mostrando dos posibles rutas de flujo hidrotermal. Los flujos de agua que circulan se encuentran numerados y corresponden a temperaturas indicadas en la Tabla 5, además se muestra el ensamble mineral que cataliza la reacción. En la Figura 28 se muestran algunas moléculas que es posible que se sinteticen en ambas rutas. Tomado de Shock (1992).

**Tabla 5**  
Diferentes ensambles a diferentes temperaturas

Punto	Temperaturas °C	Mineral
1	100	HM
2	200	PPM
3	400	FMQ
4	350	PPM
5	100	HM
6	250	FMQ
7	200	PPM
8	150	PPM

Diferentes ensambles de minerales rutas A y B figuras 4.11 y 4.12 **HM**= hematina-magnetita; **PPM**= pirit-pirrotita-magnetita; **FQM**= fatalita-magnetita-cuarzo. Tomado de Shock (1992).<sup>79</sup>



**Figura 28.** Síntesis de HCN y otros compuestos a lo largo diferentes estratos de una ventila con diferentes minerales y a diferentes temperaturas. Los números en el eje de las abscisas corresponden a los mostrados en la Figura 4.11. [Tomado de Shock (1992).

En el presente estudio la temperatura de producción de HCN solo se llevo a cabo sobre los 330°C por un periodo de reacción de 6 horas.

A 350°C la producción se incremento lo que indica que la temperatura es un factor importante para la síntesis de la molécula y que sobre los 330°C la síntesis ocurre o por lo menos es posible detectarlo por el método analítico empleado. Shock<sup>72</sup> supone que es posible la síntesis no solo con pirita, si no con un ensamble en el que esta, está involucrada como lo es el ensamble PPM\*, sin embargo, también es posible la síntesis a partir de otro ensamble como lo es el de FMQ\*\* y el ensamble HM\*\*\*. Se han realizado experimentos en los que es posible la síntesis de moléculas orgánicas a partir de compuestos que ya contienen al grupo ciano, pero en condiciones de temperatura menos elevadas, de entre 100 hasta 300°C. Para los fines de este experimento la formación de CN a 330°C y el correspondiente incremento a 350°C coincide con las ventilas oscuras en las que los sulfuros de hierro (FeS - FeS<sub>2</sub>) dominan la composición de los minerales exhalados. Por otro lado hay también una

\* PPM = pirita-pirotita-magnetita  
 \*\* FMQ = fatalita-magnetita-cuarzo  
 \*\*\* HM = hematina -magnetita



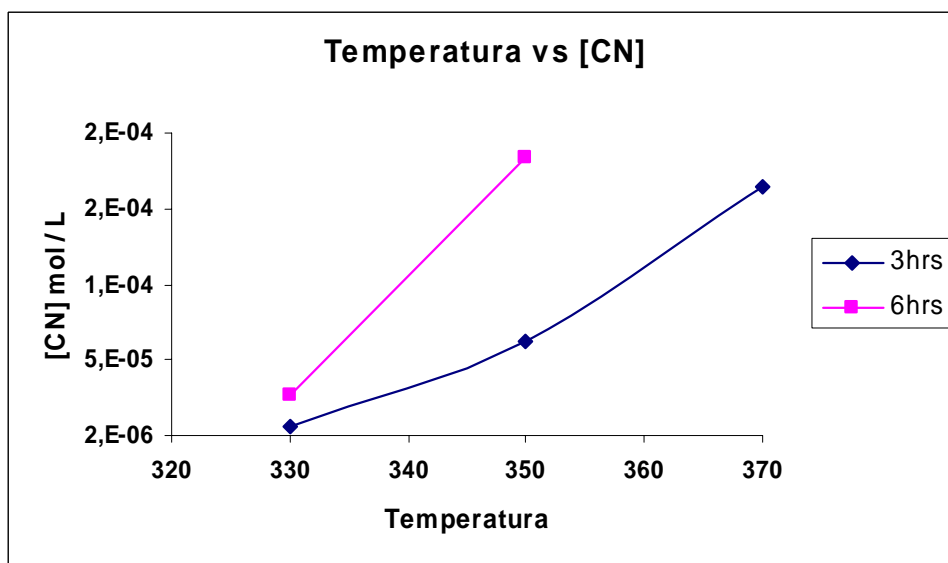
coincidencia en la temperatura, pues de estas ventilas oscuras los fluidos oscilan entre los 300 y 400°C.

#### **4.3.4 Síntesis de HCN a diferentes temperaturas y tiempos.**

La simulación a periodos de tiempo menores de 3hrs y a varias temperaturas 330, 350 y 370°C revelan, como el incremento de la temperatura incrementa considerablemente la producción de la molécula en cuestión. A 370°C la síntesis de HCN fue casi igual a la ocurrida en 6 horas a 350°C, esto indica que la temperatura hace más rápida la formación de los compuestos. (Véase figura 30)

Por otro lado es necesario tomar en cuenta, que la temperatura hará que muchos compuestos se degraden y sus concentraciones no sean abundantes. Quizá la producción de la molécula de interés fue más elevada si la hubiéramos medido directamente del reactor y no esperar a que este se enfriara, pero por las complicaciones que ello representa no fue posible hacerlo de ese modo, además de que el reactor no es el adecuado para ese tipo de trabajo.

Las temperaturas reportadas para las ventilas oscuras van desde 350°C hasta los 400°C, es posible suponer entonces que una ventila con mayor temperatura, contribuirá con mayor cantidad de especies orgánicas. Por otro lado hay que recordar que solo hay ventilas oscuras en el 20% de los campos hidrotermales, el resto son ventilas blancas a menor temperatura. A un con ello las estimaciones teóricas de los sistemas hidrotermales suponen una gran contribución de moléculas orgánicas en el océano de la Tierra primitiva. Los cálculos realizados describen la posibilidad de producción de más de 80 compuestos a lo largo de diferentes zonas de un sistema hidrotermal. Entre estas especies se encuentra el ácido fórmico, formaldehído, metanamida, urea, monóxido de carbono y *ácido cianhídrico*.<sup>72</sup> (Véase Figura 28)



**Figura 29.** Condiciones experimentales: 200ml de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0.1M, 3gramos de Pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y 3 y 6 horas.

Esto pone de manifiesto que la disponibilidad de ciano en los sistemas hidrotermales primigenios pudo haber sido abundante. A partir del grupo CN en otros compuestos se ha logrado la síntesis de varios compuestos entre ellos adenina y guanina. Reacciones de condensación y deshidratación ocurren a altas temperatura y presiones, formación de amidas, esterés y nitrilos partiendo de mezclas de ácido nonadecanoico, ácidohexadecanoico o hexadecamida con agua, bicarbonato de amonio y ácido oxálico a  $300^\circ\text{C}$  por 72 horas.<sup>100</sup>

En este experimento no se logro detectar al grupo ciano a  $300^\circ\text{C}$ , el periodo de la reacción no fue mayor a 6hrs. Sin embargo, es posible que la presencia de ácido cianhídrico exista después de un periodo superior de tiempo, puesto que, como reporta Rushdi,<sup>100</sup> sus síntesis ocurren después de 72 horas de reacción entre los componentes de partida.

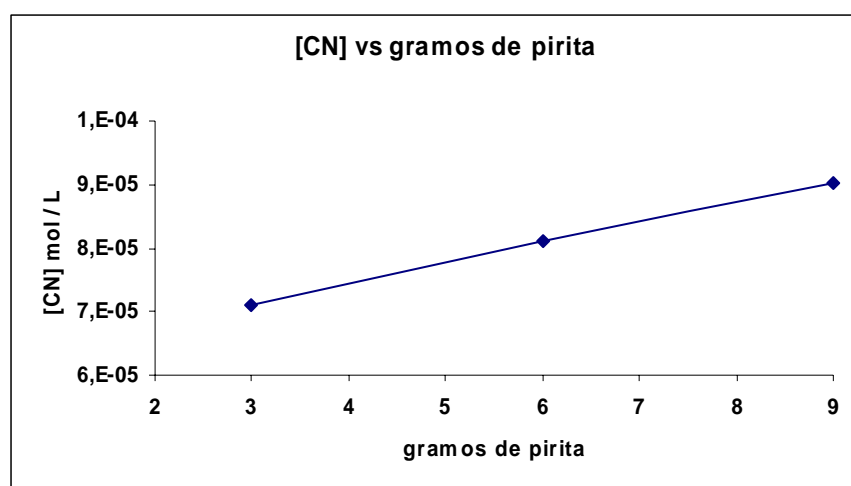
#### 4.3.5 Pirita como catalizador de síntesis

La pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ), mineral utilizado en este caso, es uno de los tres minerales que se encuentran en mayor abundancia en las ventilas oscuras (black smokers), constituye una parte importante de los edificios de las ventilas debido a que en estas, la temperatura del fluido logra arrastrar los metales y azufre del fondo marino.<sup>52</sup> una gran cantidad de experimentaciones se han realizado con la pirita como sulfuro de fierro. Los otros dos minerales que se encuentran en estas ventilas oscuras son la pirrotita ( $\text{FeS}$ ) y hematita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

La pirrotita tiende a oxidarse rápidamente en agua marina y muchas chimeneas que están compuestas predominantemente por pirrotita son inestables y por ello son reemplazadas por una fase más estable (pirita o calcopirita). Algunos sistemas contienen sulfuros de Zn (wurtzita,  $\text{ZnS}$ ). Por su parte la hematina resulta de la formación de la pirita proveniente de la oxidación de la pirita como se muestra en la siguiente reacción:



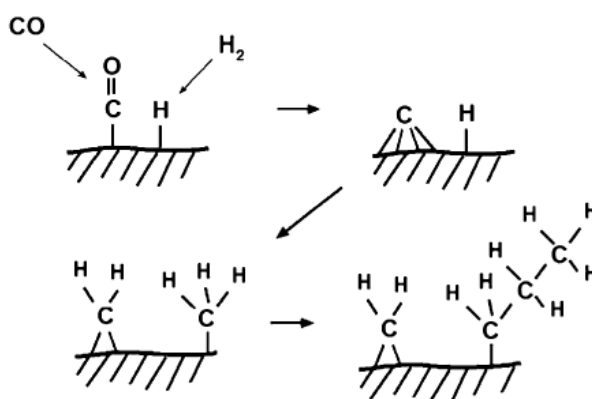
En este trabajo se estudió el impacto que tenía una mayor cantidad de pirita como fase sólida en la síntesis de HCN. Las cantidades de pirita variaron en 3, 6 y 9 gramos. Las condiciones de reacción fueron: temperatura  $300^\circ\text{C}$ , 0.1M de bicarbonato de amonio y 6 horas. (Véase Figura 30)



**Figura 30.** Condiciones experimentales:  $350^\circ\text{C}$  y 2400psi, 200ml de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0.1M, 6 horas y 3,6 y 9gramos de pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

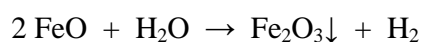
Como se observa en la Figura 3.14 la producción de ácido cianhídrico se incremento cuando la cantidad de pirita en el sistema aumento lo que supone que este mineral participa directamente en la

reacción de la formación del ácido cianhídrico. La reacción de formación es de tipo FTT y es incierta, puesto que no existe un mecanismo claro que describa los mecanismos de estas reacciones FTT. En años recientes un número de mecanismos diferentes para la síntesis por medio de las reacciones FTT ha sido propuesto, sin embargo, el debate continúa, existe consenso en que la reacción sigue pasos básicos, como se muestra a continuación:



La reacción es iniciada cuando la molécula de CO se une a la superficie del catalizador para formar un grupo carbonilo. La síntesis también puede proceder de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, parece que el CO<sub>2</sub> primero debe ser convertido a CO para que la síntesis ocurra.<sup>74</sup>

La pirita reacciona a elevadas temperaturas con el agua formando sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) y óxido de hierro (FeO).<sup>101</sup> A elevadas temperaturas el óxido de hierro (II) reacciona con el agua creando un ambiente muy reductor debido a la producción de hidrógeno molecular, además de la formación de un residuo sólido de óxido de hierro III como lo indica la siguiente ecuación<sup>82</sup>:



En los sistemas hidrotermales el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) interacciona con la pirrotita y la inestabilidad de esta, motiva la formación de pirita, con lo que la generación de hidrógeno es posible. El H<sub>2</sub> es necesario para la reducción de CO<sub>2</sub><sup>102</sup> y la reducción de N<sub>2</sub>.<sup>91</sup> Heinen y Lauwers<sup>102</sup> ha demostrado la síntesis de tioles a partir de una combinación CO<sub>2</sub>/FeS/H<sub>2</sub>S y, Keefe y colaboradores ha demostrado la síntesis de aminoácidos y bases de RNA partiendo de CO<sub>2</sub> usando FeS/H<sub>2</sub>S como agente reductor.

Es probable que la producción de HCN este afectada por el mineral de sulfuro con el que se realiza el experimento, la abundancia de la pirita y su uso en otros experimentos, además de su fácil adquisición, hicieron que se prefiriera a la pirrotita.

El ensamble PPM quizá sea mucho mas efectivo que uno solo de los minerales. Experimentar con los tres podría elevar no solo la síntesis de HCN, si no de las demás moléculas orgánicas.

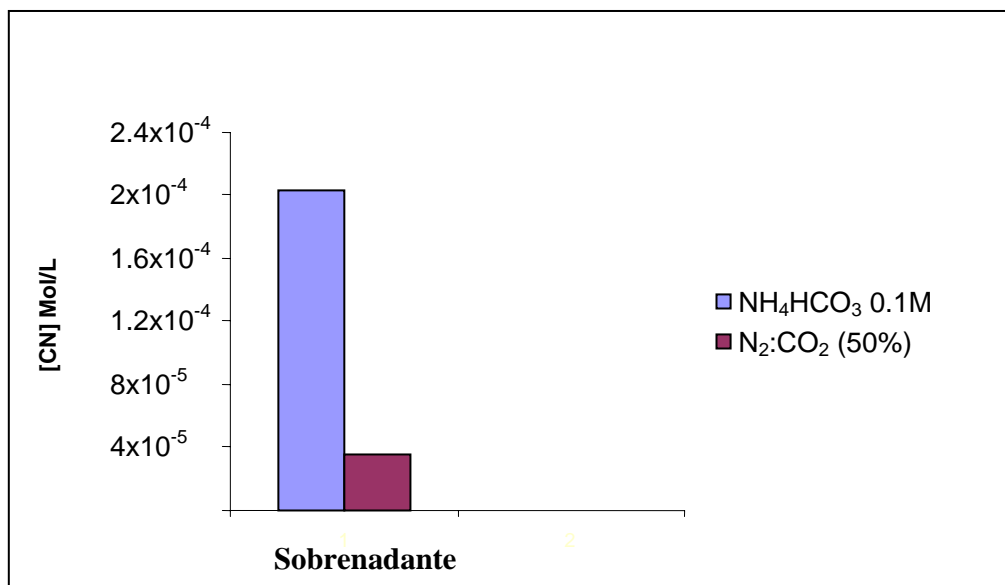
#### 4.3.6 Fuentes de carbono y nitrógeno $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ y $\text{N}_2:\text{CO}_2$

En el presente trabajo la producción de HCN en condiciones simuladas de ambientes marinos partiendo de especies que existieron en el Arqueano es de gran importancia debido a que demuestra que no solo la producción de esta molécula se llevo a cabo en la atmósfera como ha sido sugerido.<sup>5</sup>

Existieron dos posibles fuentes de nitrógeno por un lado el que procede de la corteza. El cual se calcula fue de 25% ( $5 \times 10^{19}$  mol) del total de nitrógeno que permaneció en el manto y la corteza, posterior a la formación de la atmósfera; por otro lado el 1% ( $5 \times 10^{17}$  mol) de este nitrógeno depositado en el manto, se cree, se convirtió en  $\text{NH}_3$  y posteriormente fue transferido al océano desde la corteza a través de los sistemas hidrotermales en escalas de tiempo de entre  $10^7$  a  $10^9$  años. Otra fuente de  $\text{NH}_3$  pudo haber sido la reducción de óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  presentes en la océano *Hadeano*<sup>103</sup> (generados por reacciones atmosféricas mediadas por descargas eléctricas e impacto cometarios) a través de sulfuros de fierro como la pirita y la pirrotita.<sup>91</sup>

La producción de HCN a partir de este par de combinaciones revela la posible facilidad de síntesis en condiciones simuladas de ventilas hidrotermales, ya sea partiendo de nitrógeno molecular o bien, partiendo de  $\text{NH}_3$ . La ventaja que tiene el  $\text{NH}_3$  sobre el  $\text{N}_2$ , es la facilidad para romper el enlace de la molécula de amoniacó.

En nuestra experimentación fue más abundante la producción de HCN en nuestro sistema hidrotermal simulado partiendo de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  que de la mezcla  $\text{N}_2:\text{CO}_2$ . En la Figura 31 se puede observar la clara diferencia que existe en la síntesis de HCN partiendo de dos fuentes distintas de nitrógeno.



**Figura 31.** Fuente de nitrógeno y carbono. Condiciones experimentales: 350°C y 2400psi, 6 horas y 3 gramos de pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

Predicciones teóricas de la producción de moléculas orgánicas utilizando los sistemas hidrotermales como fuente de energía estiman  $2 \times 10^{11}$  g/año.<sup>72</sup> Si comparamos estas estimaciones con otras fuentes de energía productoras de moléculas orgánicas resulta interesante ver que la cantidad de moléculas es muy similar a las otras fuentes y que no varía si las condiciones atmosféricas se modificasen.

En la Tabla 6 podemos observar la relación que tendrían los sistemas hidrotermales con el resto de las fuentes energéticas.

**Tabla 6**  
**Producción de materia orgánica**

<b>Origen<sup>a</sup></b>	<b>Producción orgánica atmósfera reducida (g/año)</b>	<b>Producción orgánica atmósfera neutral (g/año)</b>
<b>Relampago<sup>a</sup></b>	<b><math>3 \times 10^{12}</math></b>	<b><math>3 \times 10^{10}</math></b>
<b>Descargas corona<sup>a</sup></b>	<b><math>2 \times 10^{11}</math></b>	<b><math>2 \times 10^9</math></b>
<b>Luz ultravioleta<sup>b</sup></b>	<b><math>2 \times 10^{14}</math></b>	<b><math>3 \times 10^{11}</math></b>
<b>Meteoros interactuando con la Atmósfera<sup>a</sup></b>	<b><math>1 \times 10^{12}</math></b>	<b><math>3 \times 10^4</math></b>
<b>Plumas post-impacto de meteoros en la Atmósfera<sup>a</sup></b>	<b><math>2 \times 10^{13}</math></b>	<b><math>4 \times 10^5</math></b>
<b>Partículas de polvo interplanetario<sup>a</sup></b>	<b><math>6 \times 10^{10}</math></b>	<b><math>6 \times 10^{10}</math></b>
<b>Sistemas hidrotermales<sup>**</sup></b>	<b><math>2 \times 10^{11}</math></b>	<b><math>2 \times 10^{11}</math></b>

<sup>a y b</sup>Chyba y Sagan, (1992). <sup>\*\*</sup> Tomado de Shock, (1992) *Geochemical constrains on the origin of organic compounds in hydrothermal synthesis*, p. 331-367

En el caso de los sistemas hidrotermales la cantidad de materia orgánica reportada se obtiene multiplicando la actividad de ácido acético  $10^{-5}$ , por su peso molecular: 60.053g/mol, lo que resulta:  $6 \times 10^{-4}$ g/Kg (asumiendo que las molalidades y actividades son equivalentes para especies altamente diluidas en los fluidos hidrotermales). Las estimaciones del flujo de fluido actual a través de los sistemas hidrotermales es de  $10^{14}$  a  $10^{15}$  Kg/año. Por tanto el potencial de producción de compuestos orgánicos es igual a:  $2 \times 10^7$  a  $2 \times 10^8$  Kg/año o  $2 \times 10^{10}$  a  $2 \times 10^{11}$  g/año.<sup>72</sup>

La producción de esta forma disponible de nitrógeno en los ambientes marinos, es entonces posible a pesar de la elevada cantidad de energía necesaria para la ruptura del triple enlace de la molécula de nitrógeno, lo que apoya la idea de síntesis de moléculas prebióticas más complejas en ambientes hidrotermales y su posterior conservación al contrario de las sintetizadas en la superficie, permitiendo su concentración, interacción y posterior evolución.

#### 4.4 Consideraciones

Con el rendimiento de las reacciones llevadas a cabo en este trabajo, se hicieron algunas aproximaciones acerca de la contribución que pudieron haber tenido los sistemas hidrotermales en la Tierra primitiva. A continuación se presenta el rendimiento de cada serie de experimentos. (Véase tabla 7)

Tabla 7

	[CN <sup>-</sup> ] Mol/L	Rendimiento %
<b>Fuente de Nitrógeno</b>		
N <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> (50%)	5.12x10 <sup>-5</sup>	0.05%
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (0.1M)	1.85x10 <sup>-4</sup>	0.62%
<b>Cantidad de pirita</b>		
FeS <sub>2</sub> 3g	1.85x10 <sup>-4</sup>	0.62%
FeS <sub>2</sub> 6g	2.03x10 <sup>-4</sup>	0.64%
FeS <sub>2</sub> 9g	2.25x10 <sup>-4</sup>	0.71%
<b>Tiempo y Temperatura</b>		
330 C/3hrs	1.79x10 <sup>-5</sup>	0.06%
350 C/3hrs	8.70x10 <sup>-5</sup>	0.28%
370 C/3hrs	1.84x10 <sup>-4</sup>	0.60%
350 C/6hrs	1.85x10 <sup>-4</sup>	0.62%
330 C/6hrs	7.00x10 <sup>-5</sup>	0.22%
<b>Tiempo</b>		
350 C/ 0.5hr	1.35x10 <sup>-5</sup>	0.05%
350 C/ 1hr	5.37x10 <sup>-5</sup>	0.17%
350 C/ 2hrs	7.04x10 <sup>-5</sup>	0.22%
350 C/ 3hrs	8.70x10 <sup>-5</sup>	0.28%
350 C/ 4hrs	7.29x10 <sup>-5</sup>	0.23%
350 C/ 5hrs	9.77x10 <sup>-5</sup>	0.56%
350 C/ 6hrs	1.85x10 <sup>-4</sup>	0.62%

El HCN teórico fue calculado a partir de las consideraciones realizadas por Shock para el ácido acético de la siguiente manera: la actividad de HCN en sus estimaciones es 10<sup>-10</sup> que multiplicado por el peso molecular de la especie 27g/mol, es: 2.7x10<sup>-9</sup>, que a su vez multiplicado por el flujo actual de los sistemas hidrotermales 10<sup>15</sup>Kg/año es: 1.4 x10<sup>6</sup> Kg/año o 1.4x10<sup>9</sup>g/año.

Tomando los valores mostrados en la tabla 4.5 enlistados en la columna de HCN y multiplicándolos por el porcentaje obtenido de nuestras estimaciones, podemos ver, como la cantidad



de HCN que se pudo haber producido de ambas fuentes de nitrógeno, fue muy similar a la teórica y a la obtenida en las estimaciones de materia orgánica.

**Tabla 8**

**Producción de HCN**

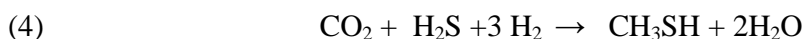
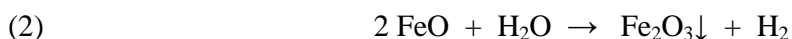
	<b>HCN</b>	<b>Producción de HCN en sistema simulado CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> (0.050%)</b>	<b>Producción de HCN en sistema simulado NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (0.62%)</b>
<b>HCN teórico</b>	<b>1.4x10<sup>9</sup> g/año</b>		
<b>* Producción de materia orgánica en sistemas hidrotermales</b>	<b>2x10<sup>11</sup> g/año</b>	<b>10<sup>8</sup> g/año</b>	<b>1.24x10<sup>9</sup> g/año</b>
<b>† Cantidad de N<sub>2</sub> que permaneció en el manto y la corteza</b>	<b>1.4x10<sup>12</sup> g/año</b>	<b>7x10<sup>8</sup> g/año</b>	
<b>†1% del N<sub>2</sub> que quedo en la corteza y manto y se redujo a NH<sub>3</sub></b>	<b>1.35x10<sup>10</sup> g/año</b>		<b>8.37x10<sup>8</sup>g/año</b>

\*Shock, *Geochemical constrains on the origin of organic compounds in hydrothermal synthesis*, p.331-367 †Brandes, et al.,1998.<sup>91</sup>

Como se puede observar la cantidad teórica de HCN que se pudo haber producido y las cantidades obtenidas de nuestras estimaciones revelan una gran similitud en cuando a orden de magnitud se refiere.

De particular interés es la cantidad de HCN que se pudo haber producido proveniente de una fuente del N<sub>2</sub>, en este caso, el proveniente de la corteza y manto. Por otro lado, la cantidad obtenida de HCN a partir del NH<sub>3</sub>, producto de la reducción del N<sub>2</sub> el manto y la corteza, es muy similar la de la fuente de nitrógeno molecular.

La posible ruta de síntesis del ácido cianhídrico se presenta a continuación:



La reacción (1) se halla descrita en la literatura.<sup>105</sup> Por otro lado la reacción (2) a elevadas temperaturas el oxidote hierro II reacciona con el agua creando un ambiente muy reductor debido a la producción de hidrógeno molecular  $\text{H}_2$ , además de la formación de un residuo sólido de óxido de hierro III.<sup>82</sup>

Para la reacción (3)<sup>102</sup> muestran la producción de COS y en el mismo trabajo la reacción (4) para la formación de tioles en este caso  $\text{CH}_3\text{SH}$ .

La reacción (5) propuesta por este trabajo, supone la formación de HCN. Evidentemente la formación de otras especies como  $\text{SCN}^-$  y  $\text{OCN}^-$  es posible, además de la producción de oligómeros pero para los objetivos de este trabajo fue suficiente con la síntesis y cuantificación de HCN.

Como se mencionó en la sección 1.9. El HCN en soluciones acuosas diluidas forma oligómeros (agregados de varias moléculas de CN) que al ser hidrolizados liberan purinas, pirimidinas y aminoácidos. Se puede suponer entonces, que de la posible cantidad de HCN que pudo haberse producido  $8.4 \times 10^7$  g/año hasta  $1.24 \times 10^9$  g/año, se hayan podido sintetizar moléculas importantes para el origen de la vida.

Matthew y colaboradores,<sup>106</sup> han propuesto la síntesis de adenina y guanina partiendo de polímeros de una solución concentrada de cianuro de amonio ( $\text{NH}_4\text{CN}$ ), donde la cantidad para la guanina es de 10 a 40 veces menor que para la adenina. El cianuro de amonio es preparado a partir de HCN y  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; ambas especies es posible que se hayan producido en las ventilas hidrotermales.

Los resultados de la tabla 9 muestran el porcentaje de producción de adenina y guanina a diferentes condiciones.

**Tabla 9**  
**Porcentaje de Adenina y Guanina producto de la polimerización de NH<sub>4</sub>CN, basado en una concentración inicial de HCN.**

	<b>10 M NH<sub>4</sub>CN (80°C,24h)</b>	<b>0.1M NH<sub>4</sub>CN (25°C,25años)</b>	<b>(-</b>	<b>0.1M NH<sub>4</sub>CN (-20°C,2meses)</b>
<b>Adenina</b>	0.028	0.038		5 x 10 <sup>-4</sup>
<b>Guanina</b>	0.0007	0.0035		1.4 x 10 <sup>-4</sup>

Adaptada de Matthew Levy, et al,1(999).<sup>106</sup>

Usando los resultados de síntesis de adenina y guanina a 80°C y 24 horas mostrados en la tabla 4.6 y con las estimaciones de producción de HCN mostrados en la tabla 4.5. Se construyó la tabla 10

**Tabla 10**  
**Adenina y Guanina provenientes de HCN producido**

	<b>HCN g/año</b>	<b>Adenina (80°C,24h) 0.028% g/año</b>	<b>Guanina (80°C,24h) 0.0007% g/año</b>
<b>*Síntesis teórico</b>	1.4x10 <sup>9</sup>	3.92x10 <sup>6</sup>	9.8x10 <sup>4</sup>
<b>Producción de materia orgánica en sistemas hidrotermales CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> (0.05%)</b>	1x10 <sup>8</sup>	2.8x10 <sup>4</sup>	7x10 <sup>2</sup>
<b>Producción de materia orgánica en sistemas hidrotermales NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (0.62%)</b>	1.24x10 <sup>9</sup>	3.47x10 <sup>5</sup>	8.68x10 <sup>3</sup>
<b>Cantidad de N<sub>2</sub> que permaneció en el manto y la corteza</b>	7x10 <sup>8</sup>	1.96x10 <sup>5</sup>	4.9x10 <sup>3</sup>
<b>1% del N<sub>2</sub> que quedo en la corteza y manto se transformo en NH<sub>3</sub></b>	8.4x10 <sup>7</sup>	2.35x10 <sup>4</sup>	5.88x10 <sup>2</sup>

\* Tomado de Shock (1992).<sup>79</sup>

Como podemos observar la cantidad de adenina es mayor por dos órdenes de magnitud que la de guanina. Estos resultados se muestran poco alentadores para los sistemas hidrotermales pues la cantidad que se pudo haber producido es muy baja.

## V. CONCLUSIONES

Las simulaciones de ventilas hidrotermales en el laboratorio han demostrado la posibilidad de síntesis de ácido cianhídrico, además de que fue posible su identificación y cuantificación por medio de la polarografía como técnica analítica.

La experimentación con  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (líquido) y  $\text{N}_2:\text{CO}_2$  (gas) como fuentes de nitrógeno y carbono para la síntesis de HCN mostró que es posible la síntesis de HCN. En el caso de  $\text{N}_2$  como fuente de nitrógeno no se había experimentado con esta forma de nitrógeno ya que debido a la gran cantidad de energía necesaria para romper el triple enlace no se consideraba posible que esto sucediera en los sistemas hidrotermales. En nuestros resultados pudimos observar que la síntesis de HCN no fue notable partiendo de  $\text{N}_2$ . En cambio partiendo de  $\text{NH}_3$  como fuente de nitrógeno fue mejor la síntesis. El  $\text{N}_2$  provendría del degasamiento de la corteza y el  $\text{NH}_3$  provendría de la reducción de óxidos de nitrógeno y reducción de  $\text{N}_2$  por contacto con los minerales de los sistemas hidrotermales. Es posible que otras moléculas se hayan podido sintetizar pero para los fines de este trabajo nos interesó solo el HCN debido a su importancia como molécula de partida para la producción de bases púricas y pirimidicas así como aminoácidos.

El tiempo de reacción en el que se llevaron a cabo los experimentos demuestra que es rápida la síntesis de HCN comparándolo con los periodos de tiempo que tarda un ciclo en completarse en un sistema hidrotermal.

La temperatura a la que se sucedió la síntesis es otro factor importante en nuestros resultados, normalmente la temperatura de las ventilas oscuras, que son, las que se trato de simular, eyectan el fluido a temperaturas entre 350 y 400°C, estudios teóricos realizados por Shock predicen la formación de compuestos orgánicos a estas temperaturas y en este caso se confirmó.

Como catalizador se empleo pirita la cual es sulfuro de hierro mas abundante, esta pirita fungió como catalizador en nuestra simulación, pues en la ausencia de esta no se detecto al HCN.

Los parámetros antes mencionados coinciden de manera satisfactoria con las predicciones de modelos teóricos relacionados con el origen de la vida.

En la actualidad se estima que la cantidad de biomasa existente en los ambientes hidrotermales actuales donde se hallan las bacterias termófilas puede que sea diez veces más de la que existe en toda la biosfera.<sup>107</sup>

## **VI. PERSPECTIVAS**

Para futuras investigaciones es de particular interés la posibilidad de síntesis de moléculas orgánicas a partir de otros sulfuros provenientes de los sistemas hidrotermales como: la pirrotita y la wurzita.

Además de estos, sería también importante estudiar como impactarían los ensambles Pirita-Pirrotita- Magnetita (PPM) y Fatalita-Magnetita-Cuarzo (PMQ) en la producción de moléculas orgánicas en especial HCN.

Mas allá de los minerales mencionados, existen otros tantos que son característicos de las ventilas oscuras y de las ventilas blancas de los que valdría mucho su estudio.

## **VII. ANEXOS**

### **Anexo A**

#### **Lavado del reactor**

Antes de usar el reactor, se lava de la siguiente manera:

- Se extrae el vasos del reactor con el fin de limpiar las piezas de acaero inoxidable de posibles contaminantes.
- El vaso se llena con HNO<sub>3</sub> disuelto en agua al 5% y se introduce en el sonicador a fin de oxidar los compuestos orgánicos remanentes durante 20 minutos.
- El deposito se lava posteriormente tres veces con agua destilada por espacio de de 20 minutos por vez en el sonicador.

#### **Lavado de la pirita**

Antes de ser usada la pirita se lava de la siguiente manera:

- La pirita es pulverizada por medio de un pulverizador de rocas. Una vez molida la pirita se procede separarle por medio de malla 18 de un tamaño de grano de 300µm.
- Posteriormente se lava con ácido clorhídrico al 10% en el sonicador durante 40 minutos.
- Acto seguido se lava con agua desionizada en el sonicador, este paso se repite al menos 3 veces, cuando el pH se vuelve neutro se procede a secar y guardar en un recipiente bien cerrado.

La pureza de la pirita empleada en este trabajo se verifico por medio de la técnica de difracción de rayos X, la cual se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), se anexa copia de resultados.

## Anexo B

### Estudio Electroquímico.

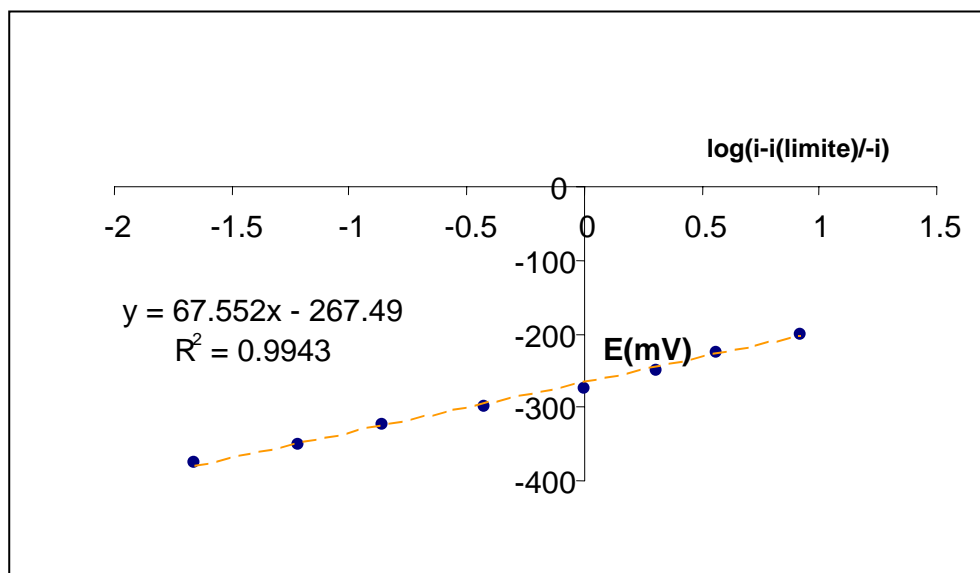
Se usó el método clásico para trazar un polarograma en el medio de sosa 0.05M y solución patrón de cianuros que permitió determinar por medio de una grafica el potencial de media onda que a la postre indicaría el potencial al cual aparece la señal para la cuantificación de cianuros en la muestras.

El potencial al cual es posible cuantificar los cianuros es: -267.49 mV

Los siguientes datos fueron utilizados para trazar la grafica:

Altura (cm)	I(nA)	E(mV)	$\log(i-i_{\text{limite}}/-i)$
1.5	30	-200	0.92081875
3	60	-225	0.56427143
4.6	92	-250	0.31037002
7	140	-275	0
10.2	204	-300	-0.42881658
12.3	246	-325	-0.85945619
13.2	264	-350	-1.21748394
13.7	274	-375	-1.65959931

$i_{\text{limite}} = 14 \text{ cm de altura} = 280 \text{ nA}$



**Figura 6.1.** Grafica para determinar el potencial de media onda.

### Anexo C

Determinación del límite de detección y linealidad del método.

Los datos obtenidos son en sosa 0.05M como electrolito soporte por medio del método de impulsos:

mol/L de CN $X_i$	$X_i^2$	$(X_i - X_{prom})^2$	intensidad (nA) $Y_i$	$y^{\wedge}$ (calculada)	$(Y_i - Y_{calc})^2$
4.02E-06	1.61604E-11	2.47009E-11	48	5.11E+01	9.480241
5.01E-06	2.51001E-11	1.58404E-11	54	5.70E+01	9.114361
6.00E-06	3.6E-11	8.9401E-12	62	6.30E+01	0.919681
6.98E-06	4.87204E-11	4.0401E-12	68	6.88E+01	0.703921
7.96E-06	6.33616E-11	1.0609E-12	74	7.47E+01	0.516961
8.93E-06	7.97449E-11	3.6E-15	82	8.05E+01	2.134521
9.90E-06	9.801E-11	8.281E-13	85	8.64E+01	1.846881
1.18E-05	1.3924E-10	7.8961E-12	88	9.78E+01	95.238081
1.37E-05	1.8769E-10	2.21841E-11	104	1.09E+02	26.615281
1.56E-05	2.4336E-10	4.36921E-11	118	1.21E+02	6.548481

Valores calculados:

<b>r</b>	<b>0.9913</b>
<b>m</b>	<b><math>6 \times 10^{-6} \pm 1.944 \times 10^{-6}</math></b>
<b>b</b>	<b><math>26.959 \pm 8.0203</math></b>
<b>n</b>	<b>10</b>
<b>n-2</b>	<b>8</b>
<b>t(n-2, 95%)</b>	<b>2.31</b>
<b>Yi promedio</b>	<b>78.3</b>
<b>Xi promedio</b>	<b>0.00000899</b>
<b><math>\Sigma X_i</math></b>	<b>8.99E-05</b>
<b><math>\Sigma Y_i</math></b>	<b>783</b>
<b><math>\Sigma X_i^2</math></b>	<b><math>9.37387 \times 10^{-10}</math></b>
<b><math>\Sigma (X_i - X_{prom})^2</math></b>	<b><math>1.29186 \times 10^{-10}</math></b>
<b><math>\Sigma (Y_i - Y_{calc})^2</math></b>	<b>153.1184</b>
<b>Sy/x</b>	<b>9.5699</b>
<b>Sm</b>	<b>841974.6771</b>
<b>Sb</b>	<b>3.4720</b>
<b>Y<sub>LDD</sub></b>	<b>55.6687</b>
<b>X<sub>LDD</sub></b>	<b><math>4.7849 \times 10^{-6}</math></b>



**Fórmulas:**

$$S_{y/x} = \{\sum (X_i - X_{\text{prom}})^2 / n - 2\}^{1/2}$$

$$S_m = S_{y/x} / \{\sum (X_i - X_{\text{prom}})^2\}^{1/2}$$

$$S_b = S_{y/x} / \{\sum X_i^2 / n - \sum (X_i - X_{\text{prom}})^2\}^{1/2}$$

$$m \pm t_{Sm}$$

$$b \pm t_{Sb}$$

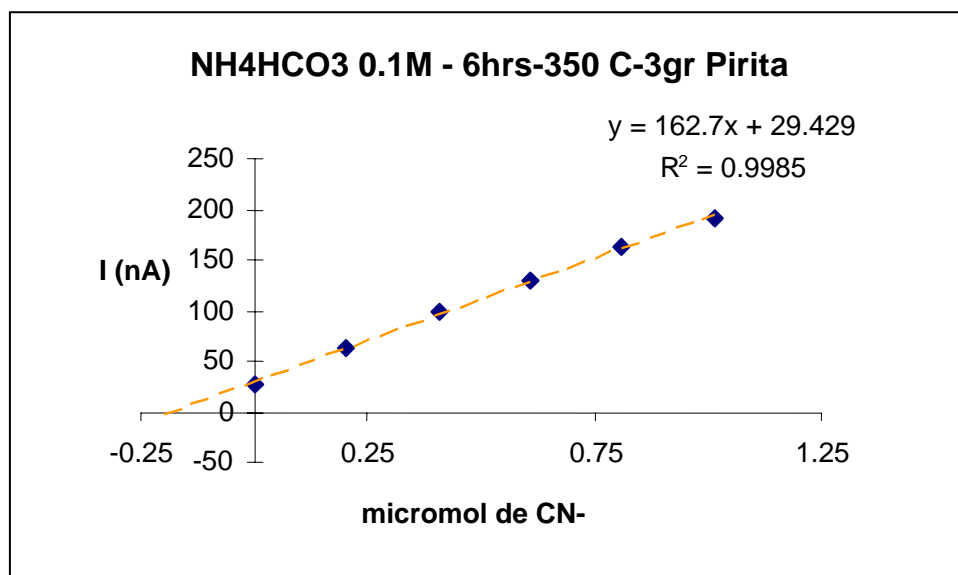
$$Y_{LDD} = Y_B + 3 S$$

$$X_{LDD} = Y_{LDD} - b / m$$

## Anexo D

Cálculo de la concentración del CN<sup>-</sup> por el método de adiciones patrón para la muestra de 6hrs/ 350 °C NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 0.1M

<b>Xi</b>	<b>Xi^2</b>	<b>Yi</b>	<b>Xi-X(prom)^2</b>	<b>Y(calculada)</b>	<b>(Yi-Ycalc)^2</b>
0	0	26	0.25755625	29.429	11.758041
0.203	0.041209	64	0.09272025	62.4571	2.38054041
0.406	0.164836	98	0.01030225	95.4852	6.32421904
0.609	0.370881	130	0.01030225	128.5133	2.21027689
0.812	0.659344	162	0.09272025	161.5414	0.21031396
1.015	1.030225	192	0.25755625	194.5695	6.60233025



**Figura 6.2.** Extrapolación de resultados obtenidos de un muestra de NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 0.1M 6 horas 350°C y 3 gramos de pirita.

$\Sigma (Xi-Xprom)^2$	<b>0.7211575</b>
$\Sigma Xi^2$	<b>2.266495</b>
$\Sigma (Yi-Ycalc)^2$	<b>29.4857215</b>
<b>Yi promedio</b>	<b>112</b>
<b>Xi promedio</b>	<b>0.5075</b>
<b>Sy/x</b>	<b>3.6857</b>

<b>Xo =(b/m)</b>	<b>0.1809</b>
<b>M</b>	<b>162.7 ± 7.10</b>
<b>b</b>	<b>29.429 ± 1.4</b>
<b>r</b>	<b>0.9992</b>
<b>n</b>	<b>6</b>
<b>n-2</b>	<b>4</b>
<b>t (n-2, 95%)</b>	<b>2.78</b>
<b>Y =</b>	<b>162.7 x + 29.429</b>

Para calcular la desviación estándar del valor extrapolado ( $S_{XE}$ ) se emplea la siguiente ecuación:

$$S_{XE} = S_{x/y} / b \{ 1/n + y(\text{prom})^2/b^2 \sum (X_i - X_{\text{prom}})^2 \}^{1/2}$$

$$S_{XE} = 0.0093$$

$$\text{Intervalo de confianza} = S_{XE} * t(n-2, 95\%) = 0.0093 * 2.78 = 0.0259$$

La concentración extrapolada ha de ser dividida entre la cantidad de alícuota de la muestra que fue de 900 microlitros

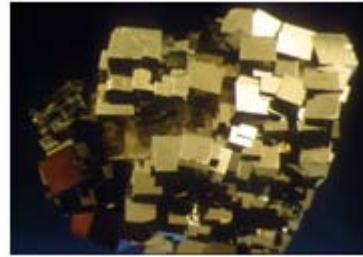
$$0.1809/900 \text{ microlitros} = 0.0002 \pm 2.87 \times 10^{-5} \text{ M}$$

## Anexo E

### Pirita (pyrite)

**Fórmula química:** FeS<sub>2</sub>

**Clase:** Sulfuros



**Etimología:** Deriva un término griega que significa "*fuego*" en alusión a su capacidad de desprender chispas al ser golpeada con el eslabón.

**Color:** Amarillo latón.

**Raya:** Gris o pardo negra.

**Brillo:** Metálico.

**Dureza:** 6 a 6.5

**Densidad:** 5.02 g/cm<sup>3</sup>

**Óptica:** Opaco. Color crema amarillento.

**Otras:** Fácilmente se limonitiza. Es el sulfuro más duro, paramagnético y termómetro geológico.

**Química:** Contiene el 46.4% de Fe y el 53.6% de azufre. El arsénico, antimonio y níquel pueden entrar en la red formándose, en el caso de este último, una serie cuyos términos son *Bravoita* S(NiFe) y la *Vaesita* S<sub>2</sub>Ni.

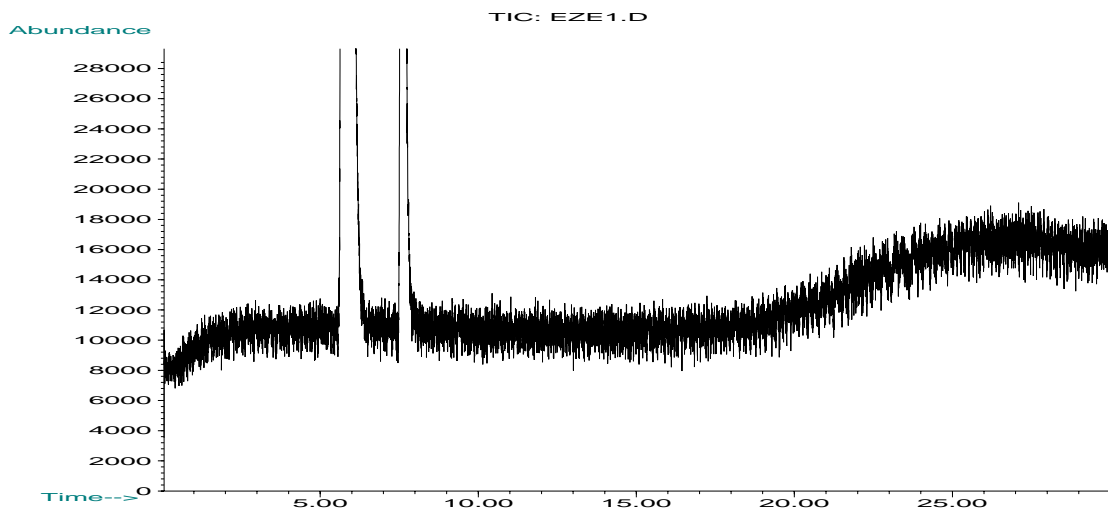
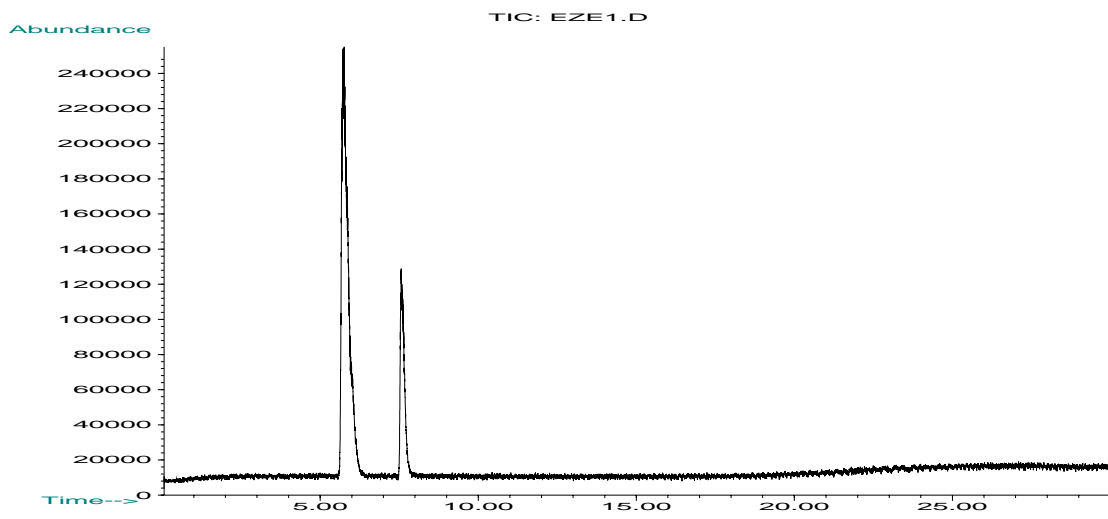
**Forma de presentarse:** Es uno de los minerales que cristalizan con mayor facilidad. Son típicos los cubos más o menos equidimensional, el octaedro y el pentagonododecaedro (o piritodro). También en formas masivas granudas, testáceas, mamelonares etc...

**Génesis:** Es el más frecuente de los sulfuros, pudiéndose formar en ambientes muy variados:

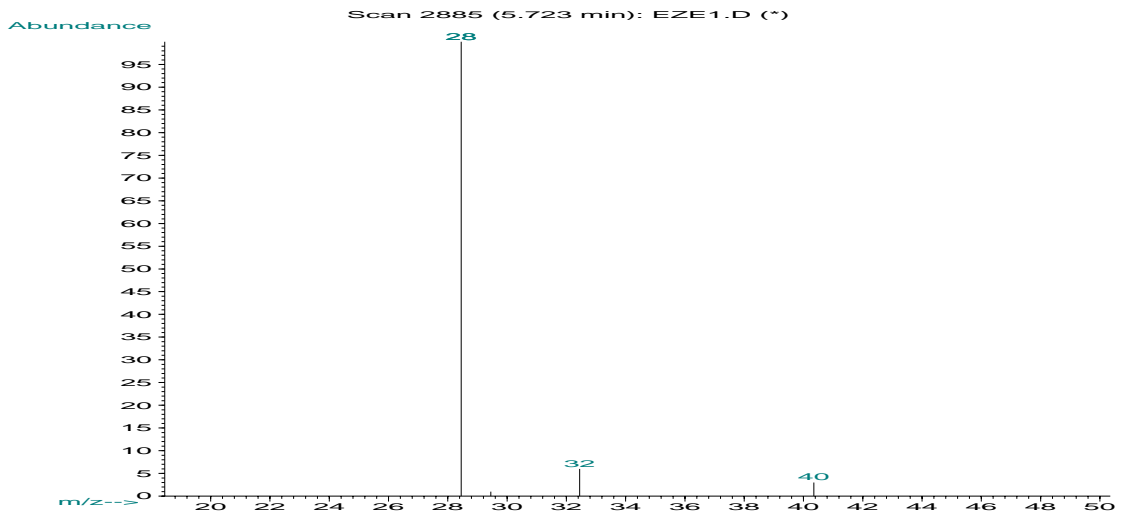
- En segregación magmática
- Accesorio en rocas ígneas.
- Metamorfismo de contacto.
- Depósitos vulcano - sedimentarios masivos.
- Metamorfismo de contacto.
- Hidrotermal de baja temperatura.
- Sedimentario.

**Empleo:** La pirita suele tener asociada oro y cobre. Directamente se emplea para extraer azufre para producción de ácido sulfúrico y sulfato ferroso.

## Cromatógrama de pirita



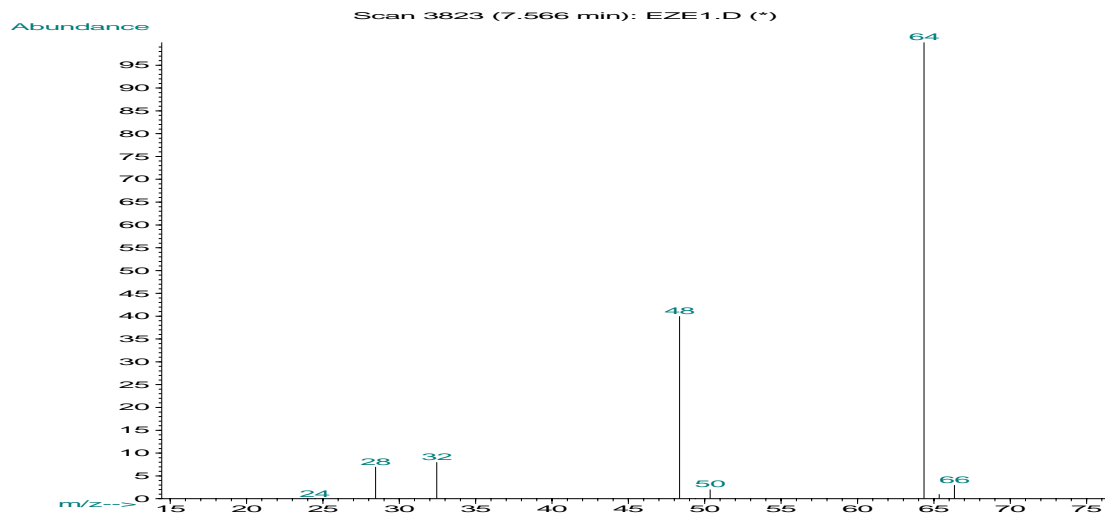
Espectro de masas y comparación con la biblioteca del equipo.



PBM Search Results: C:\DATABASE\WILEY138.L

Name	Ref No.	MW	Qual
1. Oxygen	#115881	32	1
2. Nitrogen	#115851	28	1
3. Carbon monoxide	#115839	28	1
4. Ethene	#115846	28	1

Difference   **Statistics**   **Text**   **Print**   **Done**   **Help**



PBM Search Results: C:\DATABASE\WILEY138.L

Name	Ref No.	MW	Qual
1. Sulfur dioxide(DOT)	#116201	64	74
2. Sulfur dioxide(DOT)	#116202	64	4
3. NITROMETHANE-D3	#116173	61	4
4. Ethane, chloro-	#116200	64	3

Difference   **Statistics**   **Text**   **Print**   **Done**   **Help**

Condiciones del análisis:

Cromatografía:

Columna pora-plotQ 50m \* .25mm

Gas acarreador: He 11ml/min

Temperatura de inyección de 100°C

Pyr 30°C 10 seg y después 30 min a 500°C

Masas por el método SCAN de 10-100 umas

0.00614g de muestra

## INDICE DE ABREVIATURAS

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
Ma	Millones de años
CI	Condrito Ivana
CM	Condrito Mighei
MOR	Mid Ocean Ridge (cordilleras oceánicas)
EPR	East Pacific Ridge (cordillera del pacífico este)
MAR	Mid Atlantic Ridge (cordillera del atlántico)
PPM	Pirita Pirrotita Magnetita
FMQ	Fatalita Magnetita Cuarzo
FTT	Fisher Tropsh Tipe (reacciones)
pKw	Logaritmo de la constante de acidez del agua
DAMN	Diaminomaleonitrilo
EGM	Electrodo de gota de mercurio
nA	nanoamperios
mV	milivots
I	Intensidad
Km	kilómetros
Psi	Pound per square inch (libra por pulgada cuadrada)



## VIII. BIBLIOGRAFIA

1. **Brack, A.** 1998. **The molecular origins of life: assembling proceso f the puzzle.** Ed. Cambridge University.p 5-15.
2. Tomado de la red mundial de información (internet): Antonio Lazcano. El origen de la vida, 18/09/06 en: <http://www.monografias.com/trabajos10/lazca/lazca.shtml>
3. **Darwin, C.R.**, 1871 (1888), Letter to Joseph Hooker, *in* Darwin, F. (ed.), The Life and Letters of Charles Darwin: Londres, John Murray, 3,p. 18.
4. **Oparin, A.**, 1924. El Origen de la Vida. Ed. Mexicanos Unidos, S.A.
5. **Miller, S.L.**, 1953. A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. Science **117**, 528-529.
6. **Javoy, M.**, 2005. Where do the oceans come from? External Geophysics, Climate and Environment **337**, 139-158.
7. **de Duve, C.**, 1998. Clues from present-day biology: the thioester world. The Molecular Origins of Life. Ed. A. Brack (New York, Cambridge University Press) p 219-236.
8. **Ferris, J.**, 1993. Catalysis and prebiotic RNA synthesis. Origins of Life and Evolution of the Biosphere **22**, 307-315.
9. **Taylor, S.R.**, 1992. Solar System Evolution—a new perspective. (Cambridge, Cambridge University Press) p 289.
10. **Nutman, A.P., Mojzsis, S.J., Friend, C.R.L.**, 1997, Recognition of >3850 Ma water-lain sediments and their significance for the early Archaean Earth: Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, 2475–2484.
11. **Kasting, J.F.**, 1993. Earth's Early Atmosphere. Science, **295**, 920-925.
12. **Holland, H.D.**, 1984, The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans: Princeton, Nueva Jersey, Princeton University Press, 582 p.
13. **Wilde, A.S. et al.**, 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago: Nature, 409, 175–177.
14. **Mojzsis, S.J. et al.**, 2001. Oxigen- isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the earth's surface 4,300 Myr ago. Nature 409, 178-181.
15. **Jia, Y., Kerrich, R.**, 2002, Secular decrease in atmosphere  $\delta^{15}\text{N}$ —atmosphere origin and crustal cycling: Denver, Geological Society of America, Annual Meeting Abstracts with Programs, [http://gsa.confex.com/gsa/2002AM/finalprogram/abstract\\_40668.html](http://gsa.confex.com/gsa/2002AM/finalprogram/abstract_40668.html)
16. Tomado de la red mundial de información (Internet):David Darling, carbonaceous chondrite, 23/09/06, en: <http://www.daviddarling.info/encyclopedia/C/carbchon.html>
17. **Costa, U.R. et al.** 1980. Chemical Geology **30**, 341.

- 18. Hoffman**, S.E. and Baross, J.A. 1984. workshop on the Early Earth: the interval from Accretion to the Older Archean. Lunar and Planetary institute, Houston **34**.
- 19. Kasting**, J.F and Catling D. 2003. *Ann.Rev.Astron. Astrophys.* **41**, 429-463.
- 20. Baross**, J.A., Hoffman, S.E., 1985. Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **15**, 327–345.
- 21. Thompson**, G., 1983. Basalt-seawater interaction. Hydrothermal process at seafloor spreading centers. Ed. P. Rona. et al. (New York Press) p 225-278.
- 22. Butterfield**, D.A., 2002, Context of hydrothermal venting in the chemical balance of the Earth: [http://oceanexplorer.noaa.gov/explorations/02fire/background/vent\\_chem/ventchem.html](http://oceanexplorer.noaa.gov/explorations/02fire/background/vent_chem/ventchem.html).
- 23. Holm**, N.G. & Anderson, E.M., 1998. Hydrothermal systems. *The Molecular Origin of Life*, Ed. A. Brack. (New York, Cambridge University Press) p 86-99.
- 24. Stein**, C.A. & Stein, S., 1994. Constrains and hydrothermal heat flux through the ocean lithosphere from global heat flow. *Journal of Geophysics Res.* **99**, 3081-3096.
- 25. Pezard**, P.A.,1990. Electrical properties of mid-ocean ridge basalt and implication for the structure of the upper oceanic crust in Hole 504B. *J. Geophys. Res.*, **95**, 9237-9266.
- 26. Alt**, J.C., 1995. Subseafloor Processes in Mid-Oceanridge Hydrothermal Systems. *Seafloor Hydrothermal Systems.*, ed. S.E. Humphris., et al (American Geophysical Union AGU, EUA) p 85-114.
- 27. Lowell**, R.P. and Rona, P.A., 1985. Hydrothermal models for the generation of massive sulfide ore deposits. *J. Geophys. Res.* **90**, 8769-8783.
- 28. Lowell**, R.P. and Germanovich, L.N., 1994. On the temporal evolution of high-temperature hydrothermal systems at ocean ridge crests. *J. Geophys. Res.* **99**, 565-576.
- 29. Russell**, M.J.et al.2001, The origin of life at a submarine alkaline seepage: Universidad de Glasgow.[http:// www.gla.ac.uk/Project/originoflife/html/2001/abstract.htm](http://www.gla.ac.uk/Project/originoflife/html/2001/abstract.htm).
- 30. Haymon**, R. M., et al., 1991. Hydrothermal vent distribution along the East Pacific Rise crest (9°09' - 54' N) and its relationship to magmatic and tectonic processes on fast-spreading mid-ocean ridges. *Earth Planet Sci. Lett.* **104**, 513-534.
- 31. Campbell**, A.C., et al., 1998. Chemistry of hot springs on the Mid- Atlantic Ridge. *Nature* **335**, 514-519.
- 32. Rosenberg**, N.D, et al., 1993. The relationship between flow and permeability field in the seafloor hydrothermal systems. *Earth Planet Sci. Lett.* **116**, 135-153.
- 33. Fehn**, U., et al., 1983. Numerical models for the hydrothermal field of the Galapagos Spreading Center. *J. Geophys. Res.* **88**, 1033-1048.
- 34. Lister**, C.R.B., 1982. “Active” and “Pasive” hydrothermal systems in the ocean crust predicted physical conditions. *The dynamic environment of the ocean floor.*, ed. K.A Fanning and F.T. Manheim. pp 441-470.

- 35. Davis, E.E.**, 1992. An experiment to study the nature of hydrothermal circulation in young oceanic crust. *Can. J. Earth Sci.* **29**,925-952.
- 36. Fisher, A. T.**, et al., 1994. Off-axis hydrothermal circulation: Parametric test of a refined model of processes at DSDP/ODP site 504. *J. Geophys. Res.* **99**, 3097-3123.
- 37. Mottl, M.J** and Weath, C.G., 1994. Hydrothermal circulation through mid- ocean ridge flanks: fluxes of heat and magnesium. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**, 2225-2237.
- 38. Haymon, R.M.**, et al., 1993. Volcanic eruption of the mid-ocean ridge along the East Pacific Rise crest at 9° 45' -52'N: Direct submersible observations of seafloor phenomenon associated with an eruption in April 1991. *Earth Planet. Sci. Lett.* **119**, 85-101.
- 39. Chadwick, W.W.**, 1995. Seabed depth changes associated with recent lava flows, co-axial segment, Juan de Fuca Ridge: Evidence for multiple eruptions between 1981-1993. *Geophys.Res. Lett.* **22**, 167-170.
- 40. Sharma, A. et al.**, 2002. Microbial Activity at Gigapascal Pressures. *Science* **295**, 1514-1516.
- 41. Fornari, D.J** and Embley, R.W., 1995. Tectonic and Volcanic Control on Hydrothermal Processes at the Mid-Ocean Ridge: An Overview Based on Near-Bottom and Submersible studies. *Seafloor Hydrothermal Systems*. Ed. S. E. Humphris, et al. AGU p 1-46.
- 42. Sleep, N.H.**, 1991. Hydrothermal circulation, anhydrite precipitation and thermal structure at ridge axes. *J. Geophys. Res.* **96**, 2735-2787.
- 43. Von Damm, K.L.** and Bischoff, J.L., 1988. Chemistry of hydrothermal solutions from the southern Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res.* **92**, 11,334-11,346.
- 44. Alt, J.C.**, et al., 1994. Mineralogy and stable isotopic compositions of the hydrothermal altered lower sheeted dike complex, ODP Hole 504B, Leg 140. *Proc. ODP, Sci. Results*, 140., ed. H.J.B. Dick, et al., Ocean Drilling Program, College Station, Tx.
- 45. Seyfried, W. E.** and Ding, K., 1993. The effect of redox on the relative solubilities of copper and iron in Cl-bearing aqueous fluids at elevated temperatures and pressures. An experimental study with application to subseafloor hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**, 1905-1918.
- 46. Craig, H.** and Lupton, J.E., 1981. Helio-3 and mantle volatiles in the ocean and the oceanic crust. *The Sea, V 7. The Oceanic Lithosphere*, ed, C.E.Emiliani. (John Wiley, New York) pp391-428.
- 47. Javoy, M.** and Pineau, F. 1991. The volatiles record of a “popping” rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14°N. Chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth Planet Sci. Lett.* **107**, 598-611.
- 48. Alt, J.C.** et al.1989a. The geochemistry of sulfur in a 1.3km section of hydrothermally latered oceanic crust, DSDP Hole 504B, *Geochim. Cosmochim Acta* **53**, 1011-1023

- 49. Ginster, U., et al., 1994.** Heat flux black smokers on the Endeavor and Cleft segments, Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res.* **99**, 4937-4950.
- 50. Kadko, D. and Moore, W., 1988.** Radiochemical constrains on the crustal residence time of submarine hydrothermal fluids. Endeavor Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52**, 659-668.
- 51. Edmond, J.M., et al., 1979.** Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: the Galapagos data. *Earth Planet Sci. Lett.* **46**, 1-18.
- 52. Hannigton, M.D., et al., 1995.** Physical and Chemical Processes of Seafloor Mineralization at Mid- Ocean Ridges. Seafloor Hydrothermal Systems. **Geophysical Monograph 91** (AGU, EUA) p 115-157.
- 53. Barley, M.E., 1992.** An review of Archean volcanic-hosted massive sulfide and sulfate mineralization in Western Australia. *Econ. Geol.* **87**, 855-872.
- 54. de Ronde, C.E.J., et al., 1994.** Early Archean (>3.2Ga) Fe-oxide-rich hydrothermal discharge vents in the Barberton greenstone belt, South Africa. *Geol. Soc. Am. Bull* **106**, 86-104.
- 55. Holm, N.G., et al., 1992.** Future research in Marine Hydrothermal Systems and the origin of Life. Ed, J.P. Ferris. (Rensseler Polytechnic Institute, Troy. New York) p 181-190.
- 56. Haymon, R.M., et al., 1993.** Volcanic eruption of the mid-ocean ridge along the East Pacific Rise crest at 9° 45' -52' N: Direct submersible observations of seafloor phenomenon associated with an eruption in April 1991. *Earth Planet. Sci. Lett.* **119**, 85-101.
- 57. Baker, E.T., et al., 1987.** Cataclysmic venting on the Juan de Fuca Ridge. *Nature* **329**, 149-151.
- 58. Doe, B.R., 1994.** Zinc, copper and lead in mid-ocean ridge basalts and the source rock control on Zn/Pb in ocean-ridge hydrothermal deposits. *Geochim. Cosmochim Acta.* **58**, 2215-2223.
- 59. Weiss, R.F. et al., 1997.** Hydrothermal plumes in the Galapagos Rift. *Nature* **267**, 600-
- 60. Corliss, J.B. et al., 1979,** Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science* **203**, 1073-1083.
- 61. Corliss, J.B. et al., 1980.** Submarine hydrothermal systems—a probable site for the origin of life. (Publicación especial. Corvallis, Oregon State University, School of Oceanography) 80-7.
- 62. Corliss, J.B. et al. 1981.,** An hypothesis concerning the relationship between submarine hot springs and the origin of life on Earth. *Oceanologia Acta* **4**, 59-69.
- 63. Wächtershäuser, G., 1988a,** : *Microbiology Review* **52**, 452-484.
- 64. Wächtershäuser, G., 1988b.** Pyrite formation, the first energy source for life—a hypothesis. *Systematic Applied Microbiology* **10**, 207-210.
- 65. Martin, W. & Russell, M.J., 2003.** On the origin of cells—an hypothesis for the Zevolutionary transitions from abiotic geochemistry to chemoautotrophic prokaryotes, and from prokaryotes to nucleated cells. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **358**, 59-85.

- 66. Ferris, J.P. & Ertem, G., 1993.** Montmorillonite catalysis of RNA oligomer formation in aqueous solution—a model for the prebiotic formation of RNA. *Journal of the American Chemical Society* **115**, 12270–12275.
- 67. Nisbet, E.G. & Sleep, N.H., 2001.** The Habitat and nature of early life. *Nature* **409**, 1083-1091.
- 68. Woese, C.R., et al., 1990.** Towards a natural system of organisms: proposal for the Domains Archea, Bacteria, and Eucarya. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **87**, 4576-4579.
- 69. Awramik, S. M., 1992.** Early Organic Evolution: Implications for Mineral and Energy Resources. Eds. Schidlowski, M. *et al.* (Springer, Berlin. 435–439.
- 70. Rasmussen, R., 2000.** Filamentous microfossils in a 3,235-million-year-old volcanogenic massive sulphide deposits. *Nature* **405**, 676–679.
- 71. Nisbet, E. G., 2000.** The realms of Archaean life. *Nature* **405**, 625–626.
- 72. Shock, E. L., 1992.** Geochemical constraints on the origin of organic compounds in hydrothermal synthesis. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere.* **20**, 331-367.
- 73. Brent, M.E. et al., 1996.** Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar. *Geology* **24**, 351-354.
- 74. Anderson, R.B. 1984** The Fisher Trop Reaction; Academic Press: London.
- 75. Dry, M.E. 1981.** In *Catalysis Science and Technology*. Springer Verlag: New York: p 159.
- 76. Hayatsu, R. and Anders, E. 1981.** Organic compound in meteorites and their origins. *Topics in Current Chem.* **99**, 1-37.
- 77. Connolly, J.F. 1966.** Solubility of hydrocarbons in water near the critical solution temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **11**, 13-16.
- 78. Shaw, R. W. et al. 1991.** Supercritical water a medium for chemistry. *Chem. Eng. News* **69**, 26-38.
- 79. Ross, D.S. 1984.** Coal conversion in carbon monoxide-water systems. *Coal. Sci.* **3**, 301-337.
- 80. Siskin, M. and Katritsky, A. R. 1991.** *Science* **254**, 231
- 81. Huber, C. and Wächtershäuser, G., 1997,** Activated acetic acid by carbon fixation on (Fe,Ni)S under primordial conditions: *Science* **276**, 245–247.
- 82. Yanagawa, H. and Kobayashi., 1992.** An experimental approach to chemical evolution in submarine hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **22**, 147-159.
- 83. Hennes, R. J., Holm, N. G. and Engel, M. H. 1992.** Abiotic synthesis of Amino acids Under Hydrothermal Conditions and the origin of life: a perpetual phenomenon? *Naturwiss.* **79**, 361-365.
- 84. Ogasawara, H. et al., 2000.** Synthesis oligomers from monomeric nucleotides in simulated hydrothermal environments. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **30**, 519-526.

- 85. Imai, E., et al., 1999,** Elongation of oligopeptides in a simulated submarine hydrothermal system. *Science*, **283**, 831-833.
- 86. Josephson, J. 1982.** supercritical fluids. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 548A-551A.
- 87. McCollom, T.M. y Seewald, S.J. 2007** Abiotic Synthesis of Organic Compounds in Deep-Sea Hydrothermal Environments. *J. American Chemical Society.* **19.2**
- 88. Navarro-González, R. et al. 1998.** Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early Earth. *Geophysical Research Letters* **25**, 3123-3126.
- 89. Matthews, C.N., 1992.**Dark matter in the solar system: hydrogen cyanide polymers. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **21**: 421-434.
- 90. Zahle, K. and Grinspoon, D. 1990.** Comet dust as a source of amino acids at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **348**, 157.
- 91. Brandes, J.A. et al. 1998.** Abiotic nitrogen reduction on the early Earth. *Nature* **395**, 365-367.
- 92. Oró, J. and Kimball, A.P. 1962.** *Arch. Biochem. Biophys.* **16**, 293.
- 93. Ferris, J.P. et al. 1981.** *J. Mol. Evol.* **17**,69.
- 94. Ferris, J.P., Ertem, G., 1993,** Montmorillonite catalysis of RNA oligomer formation in aqueous solution—a model for the prebiotic formation of RNA: *Journal of the American Chemical Society*, 115, 12270–12275.
- 95. Ferris, J. P. and Orgel, L. E. 1966.** An Unusual Photochemical Rearrangement in the Synthesis of Adenine from Hydrogen Cyanide. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1074
- 96. Sanchez, R. A., Ferris, J.P. and Orgel, L. E. 1968.** Studies in Prebiotic Synthesis. IV. The Conversion of 4-aminoimidazole-5-carbonitrile Derivatives to Purines. *J. Mol. Evol.* **18**, 351-353.
- 97. Borquez, E. et al., 2005.** An investigation of prebiotic purine synthesis from the hydrolysis of HCN polymers. *Origins of Life And Evolution of the Biosphere* **35**, 79-90.
- 98. Hill, A. & Orgel, L.E., 2002.** Synthesis of Adenine from HCN tetramer and Ammonium formate. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **32**, 99-102.
- 99. Yokotama, S. et al., 2003.** Amplification of diverse catalytic properties of evolving molecules in a simulated hydrothermal environment. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **33**, 589-595.
- 100. Rushdi, A.I. and Simoneit, B.R.T. 2004.** Condensation Reaction and Formation of Amides, Esters, and Nitriles under Hydrothermal Conditions. *Astrobiology* **2**,211-224.
- 101. Huheey, J.E., Keiter E.A. and Keiter R.L. 1993** *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity.* Ed New York: Harper Collins. 861-63p.
- 102. Heinen, W. and Lauwers, M. 1996.** Organic Sulfur Compounds from the interaction of iron sulfide, hydrogen sulfide and carbon dioxide in an anaerobic aqueous environment. *Origins of life and evolution of the biosphere* **26**: 131-150.

**103. Summers, D.P. y Chang, S.** 1990. Prebiotic ammonia from reduction of nitrite by iron (II) on the early earth. *Nature* **365**, 630-632

**104. Takahashi, M., Umemoto, K. and Yokota, K.** 1986. Studies on the structure of HCN oligomers. *Origins of life* **17**. 283-293.

**105. Huheey, J.E., Keiter E.A. and Keiter R.L.** 1993 *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Ed New York: Harper Collins. 861-63p.

**106. Matthew, R. and Levy, A.** 1999. Adenine from  $\text{NH}_4\text{CN}$ . *Journal of Molecular Evolution*. 56-58pp

**107. Gold, T.** 1992. The deep hot biosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. **89**,6045-6049.

#### **Figuras tomadas de la red mundial de informacion: internet**

**1.** Tomado de la red mundial de información (Internet): Jenny Womack, El viaje de Jenny, 18/03/07. <http://images.google.com.mx/images?hl=es&q=old%20faithful&ie=UTF-8&oe=UTF-8&um=1&sa=N&tab=wj>

**2.** Tomado de la red mundial de información (Internet): Into the abyss, 7/11/06. <http://www.pbs.org/wgbh/nova/abyss/life/extremes.html>

**12.** Tomado de la red mundial de información (Internet) The dow chemical company. 4/04/2007 [www.dow.com/custproc/images/d.jpg](http://www.dow.com/custproc/images/d.jpg)

**15.** Tomado de la red mundial de información (Internet) The parrinst company. 4/011/2006 [www.parrinst.com](http://www.parrinst.com).