



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**“ESTABILIDAD DEL ÁCIDO MALÓNICO BAJO LAS
CONDICIONES PRESENTES EN MANANTIALES
HIDROTERMALES BLANCOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**LICENCIADO EN CIENCIAS DE LA
TIERRA**

P R E S E N T A :

SAÚL ALBERTO VILLAFANE BARAJAS



**DIRECTOR DE TESIS:
ALICIA NEGRÓN MENDOZA
2015**

Ciudad Universitaria, D. F.



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.

1. Datos del alumno

Villafañe

Barajas

Saúl Alberto

56 73 85 84

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Ciencias de la Tierra

308101337

2. Datos del tutor

Dra.

Alicia

Negrón

Mendoza

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Fernando

Ortega

Gutiérrez

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Arturo Carlos II

Becerra

Bracho

5. Datos del sinodal 3

Dra.

María

Colín

García

6. Datos del sinodal 4

Dra.

María Guadalupe

Cordero

Tercero

7. Datos del trabajo escrito

Estabilidad del ácido malónico bajo las condiciones presentes manantiales hidrotermales blancos

p. 79

2015

DEDICATORIA

A ustedes, Soco, Checo y Gis, de los que aprendí dos cosas que definen quien soy: soñar y no abandonar el barco, porque los cuatro sabemos lo que hemos pasado y aún así, hoy estamos juntos. Gracias infinitas, por apoyarme y siempre estar ahí, los amo.

A ustedes, mi segunda familia, porque siempre han estado ahí, apoyando sin cuestionar, abriendo los brazos y estrechando la mano. A ti, que donde estés, nunca te he olvidado y sé que esto es por ti.

A ustedes, Bernardo, Héctor, Alex, Jorge, Raiza, Alonso, Xarhini y Fernando, con los que he forjado una hermandad, compartido momentos inolvidables, inspirado mentes y que hicieron de mi universidad la etapa más maravillosa de mi vida.

A ustedes, quienes conocí siendo un niño y me enseñaron el valor de una amistad.

A ustedes, por abrirme las puertas del conocimiento y el trabajo, escuchar, dar consejos, bajarme de la nube, transformar mi mente y brindarme su amistad. Gracias Laboratorio de Evolución Química y Radioquímica.

A ti, mi Alo, por escucharme, por criticarme, por creer en mí, por inspirarme, por ser tú, por tanto. Y sobre todo, por enseñarme algo que con nadie más hubiese aprendido...a amar.

A ustedes, Dra. Moreno y Dra. Aguirre., sin su apoyo y sus consejos, el camino de la vida no hubiese sido el mismo. Hoy es el día.

A usted, Dra. Alicia Negrón, quién me abrió el camino de mi pasión, la ciencia, por demostrarme que si se puede y por creer en mí. Después de todo, siempre tuvo la razón, al final todo iba a estar bien.

A Ciencias de la Tierra y UNAM, por creer en nosotros, por apoyarnos y por darnos las bases para revolucionar el mundo.

A todos los que han estado ahí y me han demostrado porque vale la pena que el corazón siga latiendo, porque la mente siga imaginado y porque vale la pena soñar. Ustedes, que le han dado forma a mis raíces y ahora es momento de abrir las alas. GRACIAS.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Alicia Negrón Mendoza, por abrirme las puertas de la investigación y el trabajo, por apoyarme en todo momento, por su paciencia, por compartirme sus experiencias y por confiar en mí. Por ayudarme a cumplir este sueño.

Al Dr. Sergio Ramos Bernal, por sus comentarios, por bajarme de la nube, por ser más que un guía en la investigación, por compartirme sus experiencias y por ser tan franco y sincero.

A la Dra. Colín y el Dr. Heredia, siempre estuvieron ahí para todo, pláticas que me hicieron crecer como persona y estudiante y que me dieron el valor de seguir adelante.

A Isa y Claudia, por su apoyo, comentarios, asistencias, consejos y disposición en todo momento.

A Jorge y Adri, por sus consejos para todo, el apoyo incondicional, la amistad sincera, compartirme su conocimiento y guiarme en todos los sentidos.

A todos los profesores que me inculcaron el amor a la ciencia, experiencias, sentimientos, apoyo, amistad... por inspirarme.

A la Dra. Cordero, Dra. Colín, Dr. Ortega y Dr. Becerra por aceptar ser parte de mi jurado, por sus atinados comentarios, correcciones, tiempo, dedicación y por la disposición de mejorar este trabajo.

Al Dr. Antoni Camprubí por su tiempo y atinados comentarios que mejoraron esta tesis.

A PAPIIT IN110712-3 y CONACyT No. 168579/11. SAVB por la beca otorgada dentro del proyecto CONACyT No. 168579/11

CONTENIDO

Contenido	1
Índice general	2
Índice de tablas	5
Índice de figuras	6
Resumen	8
Capítulo I	
Marco teórico	10
Capítulo II	
Objetivos	27
Capítulo III	
Procedimiento experimental	28
Capítulo IV	
Resultados	34
Capítulo V	
Discusión de resultados	40
Conclusiones	52
Comentarios finales y perspectivas	53
Referencias	59
Apéndice	68

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO	10
1.1. Evolución química	10
1.2. Origen del inventario de compuestos orgánicos	11
1.3. Fuentes de energía disponibles para la evolución química	12
1.3.1. Radiactividad y radiación de alta energía	13
1.3.2. Energía térmica	15
1.4. Manantiales hidrotermales	16
1.4.1. Black Smokers	18
1.4.2. White Smokers: Manantial Hidrotermal Lost City	18
1.4.2.1. Serpentinización	19
1.4.2.2. Minerales del grupo serpentina: antigorita	21
1.5. Estabilidad de compuestos orgánicos	22
1.6. Relevancia de los minerales en la evolución química	24
1.7. Ácidos carboxílicos	24
1.8. Irradiación de ácidos carboxílicos	25

CAPÍTULO II

OBJETIVOS	27
2.1. Objetivo general	27
2.2. Objetivos específicos	27

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	28
---	----

3.1. Preparación del material de vidrio	28
3.2. Purificación del agua	28
3.3. Reactivos químicos empleados	28
3.4. Lavado de minerales	29
3.5. Preparación de las muestras	29
3.5.1. Termólisis	29
3.5.2. Radiólisis	30
3.6. Irradiación de muestras	30
3.7. Análisis de muestras	31
3.7.1. Cromatografía de gases (CG)	32
3.7.2. Cromatografía de gases-Espectrometría de masas (CG-EM)	32
3.8. Elaboración de curvas de calibración	33

CAPÍTULO IV

RESULTADOS	34
4.1. Termólisis	34
4.1.1. Cinética de producción del ácido acético	34
4.1.2. Cinética de producción del ácido acético a 95°C en presencia de antigorita	35
4.1.3. Cinética de descomposición del ácido malónico a 95°C en presencia de antigorita	36
4.2. Radiólisis	37
4.2.1 Cinética de descomposición del ácido malónico por radiólisis en presencia de antigorita	37
4.3. Espectros de masas	38

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS	40
5.1 Termólisis del ácido malónico	40
5.1.1. En ausencia del mineral antigorita	40
5.1.2. En presencia del mineral antigorita	43
5.2. Radiólisis del ácido malónico	44
5.2.1. En ausencia del mineral antigorita	45
5.2.2. En presencia del mineral antigorita	49
CONCLUSIONES	52
COMENTARIOS FINALES Y PERSPECTIVAS	53
REFERENCIAS	59
APÉNDICE	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página.
<i>Tabla 1.</i> Principales fuentes de energía que pudieron estar presentes en la Tierra primitiva	13
<i>Tabla 2.</i> Abundancias relativas de los principales nucleídos radiactivos presentes en la corteza terrestre primordial	15
<i>Tabla 3.</i> Principales productos obtenidos por irradiación gamma de disoluciones acuosas de ácidos carboxílicos en presencia y ausencia de arcilla	26
<i>Tabla 4.</i> Parámetros de lectura de analitos en cromatografía de gases	32
<i>Tabla 5.</i> Tiempos de retención de los estándares de los posibles ácidos formados	69
<i>Tabla 6.</i> Longitud de onda de los picos de absorción de la muestra de serpentinita	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura.	Página.
<i>Figura 1.</i> Manantiales hidrotermales submarinos	20
<i>Figura 2.</i> Minerales del grupo de las serpentinas	22
<i>Figura 3.</i> Sistema estático para realizar los experimentos de termólisis	30
<i>Figura 4.</i> Diagrama de flujo resumido de los procedimientos experimentales	31
<i>Figura 5.</i> Cinética de producción del ácido acético por termólisis del ácido malónico sin mineral	34
<i>Figura 6.</i> Cinética de producción del ácido acético a 95°C en presencia de antigorita	35
<i>Figura 7.</i> Cinética de descomposición del ácido malónico a 95°C -	36
<i>Figura 8.</i> Cinética de descomposición del ácido malónico a distintas dosis de radiación	37
<i>Figura 9.</i> Espectro de fragmentación del dimetil malonato	38
<i>Figura 10.</i> Espectro de fragmentación del ácido acético	38
<i>Figura 11.</i> Espectro de fragmentación del acetaldehído	39
<i>Figura 12.</i> Espectro de fragmentación del dimetil succinato	39
<i>Figura 13.</i> Mecanismo de formación del ácido acético y del dióxido del carbono	41
<i>Figura 14.</i> Mecanismo de formación de acetaldehído, metano y monóxido de carbono	42
<i>Figura 15.</i> Mecanismo de formación del radical 1	45
<i>Figura 16.</i> Mecanismo de formación del ácido carboxisuccínico	46

Figura.	Página.
<i>Figura 17.</i> Mecanismo de formación de radicales 2 y 3	46
<i>Figura 18.</i> Mecanismo de formación del ácido succínico	47
<i>Figura 19.</i> Mecanismo de formación del radical 4	47
<i>Figura 20.</i> Mecanismo de formación del ácido tricarbálico	47
<i>Figura 21.</i> Mecanismo de formación del ácido acético	48
<i>Figura 22.</i> Cromatograma de gases de los ésteres metálicos de los compuestos obtenidos	49
<i>Figura 23.</i> Mecanismo de formación del ácido acético excitado	50
<i>Figura 24.</i> Mecanismo de formación del radical 5 y 6	50
<i>Figura 25.</i> Mecanismo de formación del acetaldehído	50
<i>Figura 26.</i> Caja de agua periódica con moléculas de agua, ácido malónico y media celda unidad de la antigorita	53
<i>Figura 27.</i> Diagramas de energía <i>vs.</i> tiempo en función de la temperatura en el sistema agua-ácido malónico-mineral	55
<i>Figura 28.</i> Aumento de la energía del sistema en función de la temperatura	56
<i>Figura 29.</i> Diagramas de energía <i>vs.</i> tiempo en función de la temperatura en el sistema agua-ácido malónico	57
<i>Figura 30.</i> Reacción de esterificación	68
<i>Figura 31.</i> Curvas de calibración de a) ácido acético y b) ácido malónico	69
<i>Figura 32.</i> Espectro de absorción IR del mineral problema	70
<i>Figura 33.</i> Espectro de difracción de rayos X de la antigorita	71

RESUMEN

"The known is finite, the unknown infinite; intellectually we stand on an islet in the midst of an illimitable ocean of inexplicability. Our business in every generation is to reclaim a little more land, to add something to the extent and the solidity of our possessions."

T. H. HUXLEY, 1887

El descubrimiento de los manantiales hidrotermales submarinos en 1977, cambió radicalmente los paradigmas sobre las condiciones en que podrían originarse las moléculas orgánicas y existir la vida. Si bien se ha considerado el papel de los manantiales hidrotermales en la evolución química y el origen de la vida, un punto que se ha discutido mucho es la estabilidad de las moléculas biológicas en estos ambientes, ya que pudieron ser adversas para la permanencia de los compuestos orgánicos, aunado al decaimiento radiactivo y las erupciones volcánicas existentes en la Tierra primitiva.

El descubrimiento del manantial hidrotermal "*Lost City*", amplió el conocimiento sobre las condiciones extremas presentes en estos ambientes, además de mostrar que los procesos geológicos, químicos y biológicos están íntimamente ligados.

Entender estos sistemas y, en el mejor de los casos, reproducirlos en el laboratorio, nos abre una ventana a la Tierra primitiva e incluso al estudio de otros planetas y satélites, para avanzar en nuestro conocimiento sobre las condiciones o rutas químicas que pudieron haber existido para dar origen a la vida.

En este trabajo se estudió el efecto de la temperatura y la radiación ionizante en la estabilidad del ácido malónico en presencia de antigorita. La comparación de los mecanismos, productos de descomposición y estabilidad del ácido malónico, bajo la influencia de estas energías ofrece una estimación de la potencialidad de dos posibles

fuentes de energía prebiótica en la síntesis de moléculas orgánicas en condiciones de manantiales hidrotermales blancos.

Los resultados encontrados muestran que el ácido malónico es relativamente estable en las condiciones de estudio y su descomposición produce otros compuestos de importancia prebiótica (*i.e.* ácido acético, ácido succínico). La presencia de antigorita durante la termólisis disminuye la tasa de descomposición del ácido malónico, implicando que ciertos minerales pueden tener un papel relevante en los procesos químicos y la estabilidad de los compuestos formados durante la evolución química en la Tierra primitiva.

CAPÍTULO I

Marco teórico

1.1. Evolución química

La evolución química se refiere a los procesos físicos y químicos que llevaron a la formación de moléculas orgánicas de manera abiótica bajo las condiciones hipotéticas de la Tierra primitiva (Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 1998; Rauchfuss y Mitchell, 2008; Follmann y Brownson, 2009).

Si bien las especulaciones sobre las condiciones sobre cómo pudo originarse la vida han existido desde el inicio de la civilización humana, plasmadas a través de los mitos que reflejan la percepción de cada cultura, fue hasta inicios del siglo XIX cuando adquirieron un carácter más indagatorio y sobre todo experimental. Los trabajos de Friedrich Wöhler, quien sintetizó urea a partir de cianógeno y amonio, y más tarde de Adolph Strecker que logró la síntesis de un α -aminoácido partiendo de un aldehído o una cetona (Bada y Lazcano, 2003a), fueron los primeros estudios en los que se demostró que es posible sintetizar moléculas orgánicas a partir de materia inorgánica.

En 1871, Darwin especuló que los compuestos orgánicos pudieron formar células de forma espontánea a partir de compuestos inorgánicos simples bajo las “condiciones correctas” (Ingraham e Ingraham, 2000; Follmann y Brownson, 2009). Tiempo después en forma independiente, A. I. Oparin (1928) y J. B. S. Haldane (1928) propusieron bajo una perspectiva darwiniana la hipótesis de la evolución química, la cual menciona un proceso gradual de cambios químicos y físicos que provocaron un aumento de la complejidad en la materia hasta llegar a la formación de los primeros sistemas vivos (Falk y Lazcano, 2012), es decir, es probable que haya existido una etapa fisicoquímica precursora de la formación de los primeros organismos vivos. Fue hasta 1953, cuando la química prebiótica se desarrolló y la evolución química adquirió un carácter experimental con los trabajos de Stanley Miller, quien demostró que se podían obtener aminoácidos simples de manera relativamente sencilla, a partir de inducir descargas

eléctricas en una mezcla de gases bajo una atmósfera reductora (Miller, 1953; Miller y Urey, 1959).

1.2. Origen del inventario de compuestos orgánicos

Es importante tener en cuenta que las condiciones bajo las cuales Miller logró sintetizar moléculas orgánicas están basadas en las ideas de Harold C. Urey, quien consideraba que la emergencia de vida debía haberse dado bajo las condiciones de una atmósfera reductora (Bada y Lazcano, 2003b), la cual es producto de los gases residuales que permanecieron después de la acreción del planeta. Sin embargo, actualmente existe un gran debate sobre las condiciones presentes en la atmósfera primitiva, y se piensa que el desgasamiento de un manto carente de hierro metálico introdujo especies más oxidadas (*i.e.* H₂O, CO₂, N₂ y CH₄) a la atmósfera (Catling y Kasting, 2007). Lo anterior representa un problema ya que los experimentos que consideran atmósferas con mezclas de CO₂ y CO tienen rendimientos de reacción bastante bajos y la variedad de compuestos orgánicos formados es limitada (Miller y Schlesinger, 1983), lo cual implica que es necesario considerar una atmósfera más reducida (Shaw, 2008) o neutra (Lazcano y Miller, 1996), aunque el conocimiento impreciso de las condiciones en las cuales ocurrió el desgasamiento permite que se planteen varias propuestas.

No obstante, el inventario de compuestos orgánicos que estuvo presente en la Tierra primitiva puede tener múltiples orígenes; incluso pudieron ser producidos en las regiones circumstelares e incorporarse más tarde a cometas y asteroides.

Se ha demostrado que en el espacio exterior también existen condiciones que permiten la formación de moléculas orgánicas y, por tanto, que la síntesis de moléculas orgánicas pueden ocurrir en otros lugares del Universo. De hecho, se ha propuesto que una fracción de la materia orgánica durante la Tierra primitiva debió tener un origen extraterrestre, como se evidencia en los análisis de los componentes de las meteoritas y cometas, lo que ha abierto la posibilidad de considerar una contribución importante de volátiles (Brack *et al.*, 2010; Bada y Lazcano, 2002).

En particular, se ha identificado una amplia variedad de ácidos carboxílicos en condritas carbonáceas, resaltando la presencia del ácido malónico en las meteoritas

Murchinson, Yamato-791198 y Tagish Lake (Cronin *et al.*, 1993; Shimoyama y Shigematsu, 1994; Pizzarello y Huang, 2002), aunque en concentraciones bajas.

1.3. Fuentes de energía disponibles para la evolución química

Para lograr la síntesis de biomoléculas es necesario tener alguna fuente de energía, cuya disponibilidad y eficiencia en la síntesis de un compuesto dado, son factores importantes (Garzón y Garzón, 2001), como se muestra en la Tabla 1.

Dentro de las energías relevantes que se han considerado en evolución química se encuentra, la radiación solar como la fuente principal de energía. En particular, la luz ultravioleta pudo estar disponible para la síntesis de compuestos orgánicos, aunque esto depende de la capacidad de absorción en cierta longitud de onda de las moléculas existentes. Por otro lado, las descargas eléctricas producidas en la alta atmósfera y/o generadas durante las explosiones volcánicas, pudieron ser importantes en la producción de una amplia variedad de compuestos relevantes, como lo muestran los experimentos de Miller (Miller, 1953; Miller y Urey, 1959; Miller y Schlesinger, 1983).

Los experimentos que utilizan como fuentes energía la radiactividad y la radiación, los cuales simulan los efectos de los rayos cósmicos y la desintegración de núcleos radiactivos, han mostrado que este tipo de energía es capaz de producir ácidos carboxílicos y aminoácidos (Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1982; Draganić y Draganić, 1984; Zagórski, 2003). En tanto que los mecanismos de producción térmica, han tomado relevancia al ser asociados a condiciones geológicas, generada durante la actividad volcánica y los manantiales hidrotermales (Rauchfuss y Mitchell, 2008; Follmann y Brownson, 2009).

Tabla 1.- Principales fuentes de energía que pudieron estar presentes en la Tierra primitiva. Tomada y modificada de Follmann y Brownson (2009).

Energía	Abundancia	Relevancia
Calor	Ubicuo	Fuente de energía estándar para la química; permite la evaporación y sublimación, destructiva si es demasiado alta.
Calentamiento por impacto	Importante durante los eventos de grandes impactos tempranos	Sustanciales en la atmósfera temprana.
Luz Solar (UV, Vis e IR)	Ubicua \approx 1% de la abundancia total	Ciclo día-noche, alta energía, fotoquímica. Absorbida por pigmentos, emergencia de fotosíntesis, calor.
Vulcanismo Lava caliente Manantiales hidrotermales	Más intensa que en el presente Local, variable	Permite reacciones superficiales y ciclo seco-mojado. Reacciones a altas temperaturas y presiones.
Radiactividad natural	Local (^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , etc.)	Reactores naturales, eventos singulares, puede inducir diferencia de quiralidad.
Descargas eléctricas	Ubicua, más frecuentes que el presente	Excitación de moléculas, generación de especies reactivas (iones, radicales).
Radiación cósmica	Relativamente baja	Alta energía, contribución incierta.

1.3.1. Radiactividad y radiación de alta energía

A partir de las propuestas de Hasselstrom y Henry (1956) y Getoff *et al.* (1960) se consideró el papel de la energía ionizante como fuente de energía en la Tierra primitiva. Esta fuente de energía adquiere gran importancia en los mecanismos que involucran el

origen de la vida en la Tierra, debido a su capacidad de ionizar y excitar moléculas, generando especies reactivas que pueden conducir a la formación de complejos orgánicos, a partir de compuestos simples (Draganić y Draganić, 1984; Zagórski, 2003). El origen de la radiación ionizante puede ser intrínseco de la Tierra, debido a la inclusión de isótopos radiactivos en los minerales, tanto en la corteza y en el océano así como la posible existencia de reactores de fisión nuclear naturales (Draganić *et al.*, 1983; Dartnell, 2011). La radiación ionizante externa se debe al flujo de rayos cósmicos solares o galácticos.

La energía presente en los rayos cósmicos solares o galácticos (decenas a cientos de MeV) pudo haber sido de gran relevancia en la Tierra primitiva, dado que los productos formados al interaccionar la radiación con el sistema atmósfera-océano pudieron generar muchas moléculas y especies altamente reactivas, a través de efectos directos o indirectos. Por ejemplo, la aparición de una amplia variedad de radicales libres (*i.e.* $\cdot\text{H}$ y $\cdot\text{OH}$) durante la interacción de disoluciones acuosas con radiación ionizante, tiene una repercusión importante, debido que al difundirse en el medio pueden reaccionar con otras moléculas (Dartnell, 2011).

Atri y Melott (2014) proponen que un incremento en el flujo de rayos cósmicos puede aumentar la tasa de relámpagos y por ende contribuir a un posible origen de la vida. Sin embargo, este flujo puede verse alterado por la actividad solar y los movimientos del sistema solar a través de la galaxia.

Si bien la cantidad de fuentes radiactivas en la corteza terrestre no es totalmente conocida (Draganić y Draganić, 1984; Zagórski, 2003), la presencia de elementos radiactivos en minerales carbonatados y arcillas, pudo ser significativa en la producción de compuestos orgánicos. Los principales núclidos radiactivos presentes en la corteza terrestre primordial fueron ^{40}K , ^{87}Rb , ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th además de las series radiactivas, en las cuales resalta el ^{222}Rn (Tabla 2) (Garzón y Garzón, 2001; Dartnell, 2011). Estos isótopos inestables pudieron ser una fuente importante de energía para la formación de compuestos orgánicos en los alrededores de los manantiales hidrotermales debido a la emisión de partículas α , β y radiación γ . Rauchfuss (2008) menciona que al hacer extrapolaciones de la cantidad de elementos radiactivos en la corteza terrestre primitiva, se ha señalado que la cantidad de ^{40}K era alrededor de cuatro veces respecto al presente; en tanto que la cantidad de ^{238}U fue casi el doble. La posible presencia de ^{40}K , ^{238}U y ^{232}Th y los productos de sus series isotópicas en los océanos primitivos pudo tener

consecuencias importantes en la producción de compuestos orgánicos en los océanos ($\approx 10^{14}$ g) debido a las interacciones entre las especies radiolíticas formadas con los demás constituyentes de la hidrosfera primitiva (Kadko, 1996; Draganić, 2005).

Adicionalmente, una fuente de radiación intrínseca en la Tierra primitiva podrían haber sido los reactores de fisión nuclear naturales como el encontrado en Oklo, Gabon (Dartnell, 2011). Draganić *et al.* (1983) propusieron que la existencia de estos reactores nucleares naturales fueron eventos normales durante el Precámbrico, y pudieron crear fuentes específicas de radiación ionizante con duración de millones de años.

Tabla 2.- Abundancias relativas de los principales núclidos radiactivos presentes en la corteza terrestre primordial. Tomada y modificada de Garzón y Garzón (2001).

Núclido	Vida media (años)	Energía (MeV)	Concentración en la corteza hace 4 Ga (ppm)	Concentración en depósitos naturales hace 4 Ga (ppm)
^{238}U	4.46×10^9	39.2	5	2000
^{235}U	0.70×10^9	36.1	1	400
^{232}Th	14.05×10^9	33.5	12	140
^{40}K	1.27×10^9	0.7	26	26

1.3.2. *Energía térmica*

Las fuentes de energía térmica en la Tierra pueden ser muy extensas, por un lado las fuentes generadas en el pasado (*i.e.* acreción, diferenciación planetaria, decaimiento radiactivo de isótopos de vida media corta) llevaron a la acumulación de una gran cantidad de energía dentro del planeta y en la superficie. En tanto que las fuentes

continuas (*i.e.* calor radiogénico producto del decaimiento radiactivo de isotopos de vida mediana, energía de marea, reacciones químicas) proveyeron suficiente energía durante un intervalo de tiempo considerable en el cual se pudo haber favorecido la síntesis de biomoléculas (Muller y Schulze-Makuch; 2006; Eppelbaum *et al.*, 2014).

La evolución térmica de la Tierra pudo estar dominada por dos aspectos: la cantidad de elementos radiactivos (^{40}K , ^{87}Rb , ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th) presentes en la corteza y los océanos primitivos, y los procesos geológicos, como el de serpentinización y el vulcanismo (Eppelbaum *et al.*, 2014).

El proceso de serpentinización y el vulcanismo son relevantes dado que bajo estas condiciones es posible sintetizar moléculas orgánicas (*i.e.* metano, hidrocarburos de cadena corta), producto de las reacciones entre H_2 y CO_2 (Russell *et al.*, 2005; Russell *et al.*, 2010).

Un entorno geológico en el cual el calentamiento de mezclas de gases (H_2 , CO_2 , CH_4 , NH_3 y H_2O), la producción de descargas eléctricas, la presencia de minerales catalíticos aunado al incremento de la actividad energética molecular, pudo ofrecer una gran cantidad de energía durante intervalos considerables de tiempo y la optimización de algunas reacciones químicas, llevando a la formación de una amplia variedad de compuestos orgánicos (Fox, 1988; Rauchfuss y Mitchell, 2008).

La evidencia geológica del Hadeano-Arqueano (Cleaves *et al.*, 2007; Arndt y Nisbet, 2012) ha mostrado que, a diferencia de lo que se pensaba, las condiciones durante este período pudieron proveer ambientes favorables donde los regímenes de temperatura del océano-corteza eran $<100^\circ\text{C}$ (Knauth, 2005; Robert y Chaussidon, 2006), muy similares a los encontrados en los manantiales alcalinos, de tal manera que estos sitios pudieron proveer ambientes favorables para la permanencia de distintas moléculas.

1.4. Manantiales hidrotermales

En base a las observaciones hechas por Klitgord y Mudie (1974) en las expediciones a bordo del *South-tow* en 1972 en el Rift Galápagos, se emprendió una

nueva expedición (*Pleiades*) en 1976 liderada por John B. Corliss. Se realizaron 24 inmersiones con el sumergible *Alvin* a una profundidad de 2.5 km y se logró la primera observación directa de un manantial hidrotermal en 1977 (Corliss *et al.*, 1979; Pirajno, 2009). A partir de entonces, las propuestas sobre las condiciones en las que podrían originarse las moléculas orgánicas y existir vida, cambiaron radicalmente.

De manera muy general, los manantiales hidrotermales pueden definirse como sistemas que son producto de la circulación de fluidos con temperaturas significativamente mayores que la ambiental en la corteza terrestre (Pirajno, 2009).

Los manantiales hidrotermales pudieron ser comunes durante el Arqueano debido a la casi segura presencia de placas tectónicas (Fowler y Tunncliffe, 1997); en particular, es razonable existencia de ambientes similares a manantiales hidrotermales asociados a komatiitas o peridotitas (rocas ultramáficas) (Arndt y Nisbet, 2012; Nebel *et al.*, 2014).

Para los fines de esta tesis, es preciso mencionar que cualquier sistema hidrotermal se compone de una fuente de calor (*i.e.* procesos magmáticos, decaimiento radiogénico) y fluidos (*i.e.* agua oceánica, fluidos magmáticos) y, la importancia de poder diferenciar manantiales hidrotermales reside en las características particulares de las chimeneas mineralizantes (Pirajno, 2009).

Al haber fracturas en el fondo oceánico, el agua puede percolar a través de la corteza, calentándose y reaccionando químicamente con rocas. Los fluidos acuosos formados pueden enriquecerse en metales de transición, iones y volátiles, generando fluidos hidrotermales. Tales fluidos, ascienden por fracturas y brotan del suelo oceánico generando chimeneas mineralizantes (Kelley *et al.*, 2002; Tarbuck *et al.*, 2005; Pirajno, 2009).

Las chimeneas negras ("*Black smokers*") están constituidas por sulfuros, los cuales provienen mayoritariamente de fluidos de origen magmático, mientras que las blancas ("*White smokers*") se componen principalmente de sulfatos derivados de fluidos marinos (calentados en profundidad) (Kelley *et al.*, 2002; Pirajno, 2009).

1.4.1 Black Smokers

La presencia de cámaras magmáticas de composición máfica (*i.e.* basaltos), como las que pueden estar los márgenes de placa divergentes, producen hidrotermalismo que genera las chimeneas mineralizantes negras (*Black smokers*) (Figura 1c), cuyo color es debido a la presencia de sulfuros metálicos en suspensión (Kelley *et al.*, 2002).

Tales fumarolas presentan temperaturas >400°C (su energía deriva únicamente de la cámara magmática que las genera), presentando fluidos típicamente ácidos (pH 2-3) ricos en metales de transición disueltos (*i.e.* Fe⁺², Mn⁺²) y altas concentraciones de CO₂, H₂S, SO₂, H₂ y CH₄, producto de la actividad magmática. Estos gases y metales disueltos son el combustible de las comunidades microbianas del dominio *Archaea*, base de la cadena trófica en estos ecosistemas (Kelley *et al.*, 2002; Martin *et al.*, 2008).

1.4.2. Manantial Hidrotermal Lost City

En diciembre del 2000, en la intersección de la dorsal Mesoatlántica y la zona de fracturas Atlantis, mediante el uso del vehículo de imágenes remotas *Argo II* y el sumergible *Alvin*, se descubrió el campo hidrotermal de Lost City (LCHF, por sus siglas en inglés) (Figura 1a) (Kelley *et al.*, 2001, 2005, 2007). Este campo de manantiales hidrotermales, localizado en la cresta de la pared sur del macizo Atlantis, si bien no es el único sistema hidrotermal con basamento ultramáfico (*i.e.* Rainbow, Logatchev), presenta notables características nunca antes vistas (Kelley *et al.*, 2002).

El complejo de fallas y fracturas en el basamento ofrece vías permeables que producirían los principales sitios de ventilación, resaltando un monolito de carbonato asociado a hidrotermalismo activo llamado *Poseidón*, con una altura mayor a los 60 m. Los fluidos hidrotermales (Figura 1b) derivados del proceso de serpentinización tienen alto pH (8-11) con temperaturas entre 40°C y 91°C, y precipitan formando aragonita (CaCO₃), calcita (CaCO₃) y brucita (Mg(OH)₂) (von Damm, 2001; Kelley *et al.*, 2002, 2005; Pirajno, 2009). Se ha señalado que en este sistema, la actividad hidrotermal pudo

haber estado activa al menos 30,000 años impulsada por el proceso de serpentinización (Fruh-Green *et al.*, 2003).

Los sistemas alcalinos asociados con procesos de serpentinización de rocas ultramáficas como los presentes en LCHF pueden haber sido similares a los existentes en el Hadeano (4.5-3.8 Ga), donde la erupción de lavas komatiíticas ricas en magnesio (Mg) eran comunes. La potencialidad de estos ambientes para la síntesis abiótica de metano u otros compuestos orgánicos en la corteza terrestre a través de la reducción de CO₂ o CO por H₂, y las reacciones a baja temperatura entre la roca y el agua durante la serpentinización de rocas ultramáficas, pudo llevar a la formación de los ingredientes esenciales para la vida. Por lo tanto, este tipo de sistemas proveería condiciones favorables para que se diera el origen de la vida (Albaréde, 2007; Kelley *et al.*, 2001).

En particular, Lane y Martin (2012), Martin y Russell (2007) y Herschy *et al.* (2014) han propuesto un posible origen de la vida en los alrededores de manantiales hidrotermales alcalinos (pH entre 9 y 11) con basamento de serpentinita, donde las interacciones entre compuestos (*i.e.* CO, FeS) y el agua oceánica pudieron haber conducido al desarrollo de rutas metabólicas (*i.e.* acetil.CoA).

1.4.2.1. Serpentinización

La serpentinización es un proceso en el que ciertos silicatos, como el olivino, son transformados en serpentina al reaccionar con fluidos hidrotermales. La importancia de tener un basamento de serpentinita reside en que los procesos geológicos, químicos y biológicos están íntimamente ligados (Kelley *et al.*, 2005,2007). La exposición del basamento ultramáfico de Lost City, permite el proceso de serpentinización por medio de fracturas y fallas que ofrecen vías permeables para sitios de flujo hidrotermal (Kelley *et al.*, 2002; Kelley *et al.*, 2007; Martin *et al.*, 2008, Okland *et al.*, 2012)

El proceso de serpentinización parte de la presencia de H₂O y Fe²⁺ contenido en las rocas que constituidas principalmente por olivino ((Mg,Fe)₂SiO₄) y plagioclasa cálcica (CaAl₂Si₂O₈). Bajo estas condiciones, el Fe²⁺ de las rocas reduce el H₂O para producir Fe³⁺, de la siguiente forma (reacción 1) (Konn *et al.*, 2009):

Reacción 1.



Olivino Serpentina Brucita Magnetita

El hierro ferroso (Fe^{2+}) del olivino se oxida dando como resultado magnetita (Fe_3O_4) que contiene Fe^{3+} , brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) y serpentina ($\text{Mg}_3\text{SiO}_5(\text{OH})_4$).

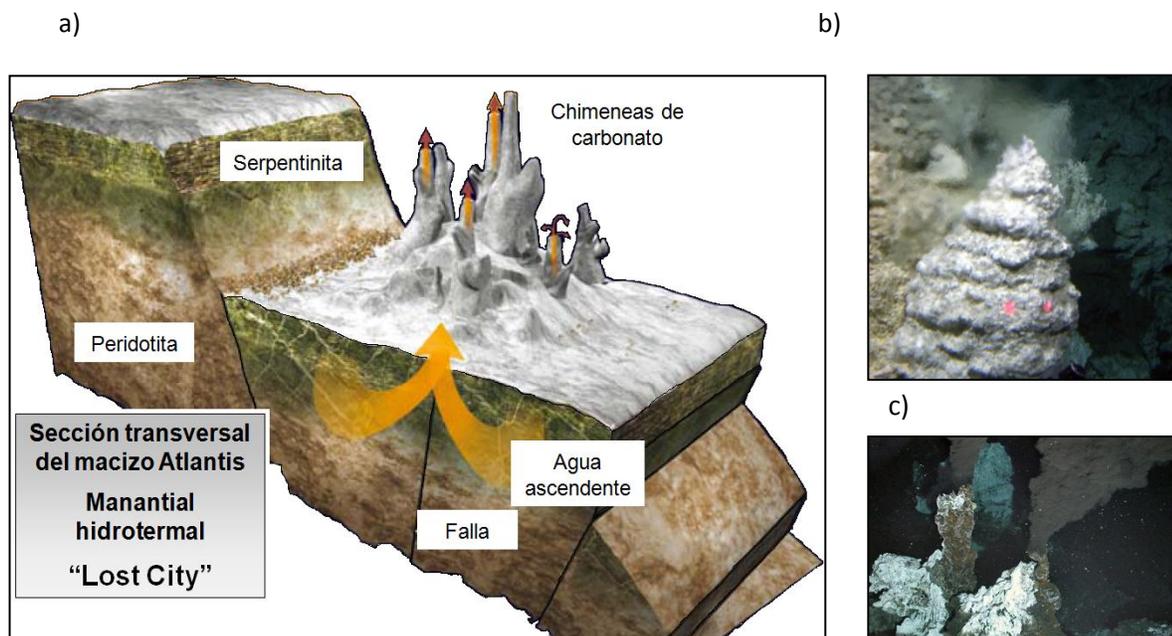
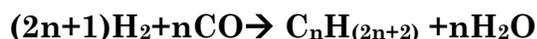


Figura 1.- Manantiales hidrotermales submarinos: a) Manantial Hidrotermal "Lost City". b) Chimenea de carbonato creciendo sobre basamento de serpentinitas ("white smokers") en Lost City. c) Fluidos hidrotermales ricos en Mg y Fe en chimeneas mineralizantes negras ("black smokers"). Tomado y modificado de Bradley (2010) y <http://www.lostcity.washington.edu>

El hidrógeno liberado puede reaccionar con CO_2 y CO en condiciones altamente reductoras formando metano y otros hidrocarburos de cadena corta a través de la reacción tipo Fischer-Tropsch (reacción 2) (Proskurowski *et al.*, 2008; Lang *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2014), además de servir como fuente de electrones para la producción primaria en ecosistemas submarinos (Martin *et al.*, 2008).

Reacción 2.



Si bien la serpentinización puede ocurrir en cualquier sistema hidrotermal, los fluidos hidrotermales con temperaturas considerablemente más bajas a las presentes en chimeneas mineralizantes negras pueden ofrecer un ambiente menos hostil para la estabilidad de las biomoléculas, dada su menor temperatura y alcalinidad, aunado a los gradientes de temperatura y pH propios de los sistemas hidrotermales (Martin *et al.*, 2008). Además, los procesos de serpentinización durante la Tierra primitiva pudieron proveer abundante materia orgánica y energía, estableciendo un ambiente químico apropiado para la evolución de la vida (Wang *et al.*, 2014)

1.4.2.2. Minerales del grupo serpentina: antigorita

Las serpentinas son un grupo de minerales filosilicatados monoclinicos u ortorrómbricos que incluyen la antigorita, crisotilo y lizardita, los cuales son productos de la alteración de rocas ricas en olivino (rocas ultramáficas) que interaccionan químicamente con agua hidrotermal (<350°C) (Figura 2a) (Sleep *et al.*, 2011). Tienen como fórmula general $X_6Y_4O_{10}(OH)_2$, donde X representa a los átomos en coordinación octaédrica (*i.e.* Mg, Mn, Fe, Zn), Y se asocia principalmente al Si (Figura 2b).

Si bien los minerales del grupo de la serpentina tienen una composición química muy similar entre sí, tienen diferencias estructurales significativas. En particular, la antigorita ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) forma cristales monoclinicos, cuya estructura es la de una onda alterna en la que la hoja de octaedros es continua, mientras que la de los tetraedros es inclinada cambiando continuamente su orientación (Faust y Fahey, 1962; Page, 1968; Rinaudo *et al.*, 2003) (Figura 2c).

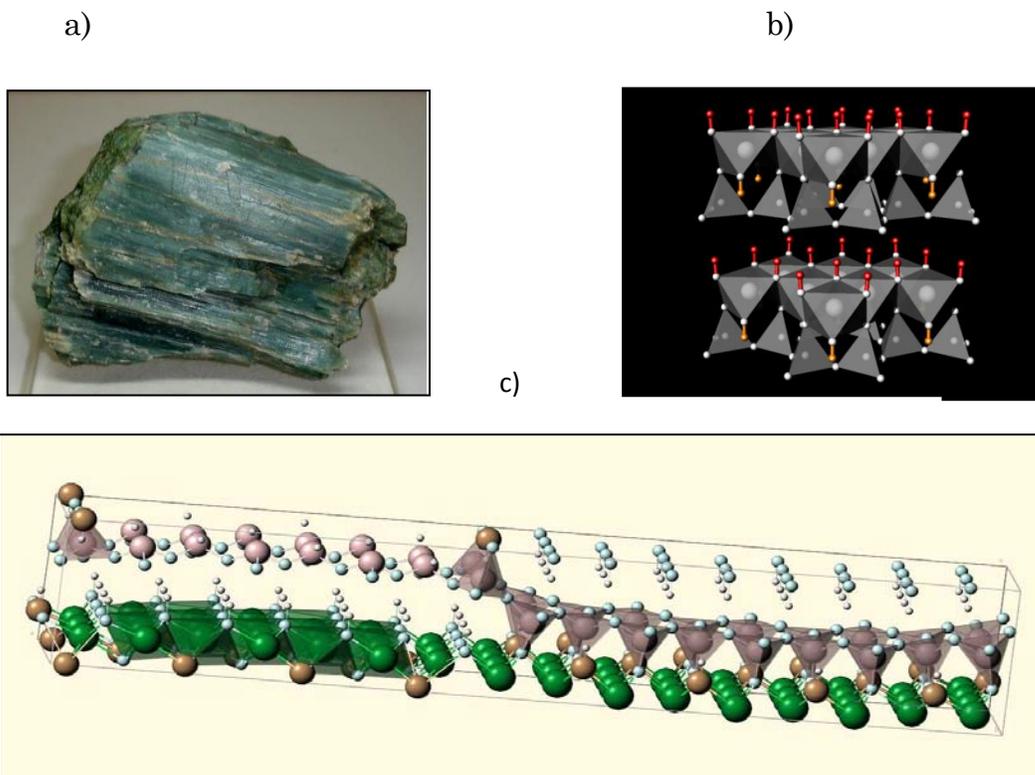


Figura 2.- Minerales del grupo de las serpentinas: a) muestra de antigorita; b) estructura general de la serpentina, en rojo y naranja= H, gris en el octaedro= Mg, gris en el tetraedro= Si; c) estructura cristalina de la antigorita. Tomado y modificado de <http://www.mindat.org> , <http://www.public.asu.edu> , <http://webmineral.com>

1.5. Estabilidad de compuestos orgánicos

Si bien se ha considerado el rol de los manantiales hidrotermales en la evolución química y el origen de la vida, un punto que se ha discutido mucho es la estabilidad de las moléculas biológicas, respecto a las altas temperaturas y presiones presentes en dichos ambientes; dado que estas condiciones pudieron ser adversas para la permanencia de los compuestos orgánicos.

Diversos autores han sugerido que la síntesis de compuestos orgánicos no es posible a altas temperaturas, dado que los compuestos recién formados se descomponen muy

rápidamente, a menos que el tiempo de exposición sea corto (Ferris, 1992; Miller y Bada, 1988).

Brack *et al.* (2010) y Lazcano y Miller (1996) señalan que en dichas condiciones los compuestos orgánicos son degradados más que sintetizados, y que algunos polímeros (*i.e.* péptidos y ácidos nucleicos) son hidrolizados rápidamente dada la inestabilidad térmica de algunos enlaces químicos.

Otro punto a considerar, es la concentración en la que se encuentran los compuestos sintetizados. Algunos experimentos han mostrado que para obtener rendimientos considerables es necesario partir de una concentración lo suficientemente alta (*i.e.* 0.1 a 5 M). Sin embargo, la posibilidad de que estas altas concentraciones se presenten en ambientes naturales dependería de condiciones geológicas específicas, por lo que los manantiales hidrotermales han sido descalificados como reactores eficientes en la síntesis de moléculas orgánicas (Lazcano y Miller 1996; Bada *et al.*, 2007).

En contraparte, varias investigaciones han mostrado que es posible sintetizar compuestos orgánicos (*i.e.* aminoácidos) de manera abiótica a partir de compuestos inorgánicos o bien partiendo de otros compuestos orgánicos usando energía térmica y bajo condiciones hidrotermales (Shock, 1992; Imai *et al.*, 1999) y que incluso los compuestos generados pueden preservarse al menos 1 Ma dadas las condiciones frías en los alrededores de los manantiales hidrotermales (Brack *et al.*, 2010). Es importante considerar que las velocidades de reacción son mayores a elevadas temperaturas, además de que algunas reacciones dependen de las propiedades termodinámicas de los compuestos orgánicos que las involucran (Shock, 1992).

1.6. Relevancia de los minerales en la evolución química

El papel de los minerales en los procesos de evolución química y el origen de la vida, fue considerado a mediados del siglo XX. En particular, John Desmond Bernal, y más tarde Graham Cairns-Smith, puntualizaron que los minerales arcillosos pudieron tomar un papel crucial durante los procesos físico-químicos que podían haber existido en los ambientes geológicos tempranos (Hashizume, 2012).

Estudios experimentales han mostrado que los minerales posiblemente pudieron haber tenido un papel decisivo en las reacciones básicas que condujeron a la aparición de la vida. La existencia de procesos de erosión pudo llevar a la formación de hoyos microscópicos en las superficies minerales o incluso en las estructuras interlaminares que permitieron el anclaje y la concentración de moléculas orgánicas, que más tarde llevaría a la selección y organización molecular (Hazen, 2001). Las arcillas pueden proveer un medio que proteja o disminuya la descomposición de los compuestos químicos bajo distintas condiciones, como el caso de la radiación UV (Colín-García *et al.*, 2000). También pudieron fungir como agentes seleccionadores respecto a la estructura de las moléculas (*i.e.* levógiras y dextrógiras) al presentar caras especulares (Hazen, 2001) o dirigir las reacciones hacia un mecanismo de descomposición preferencial (*i.e.* descarboxilación) (Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 1998). Por otro lado, los minerales podrían haber desempeñado una función catalizadora, sin la presencia de enzimas, como muestran los experimentos en presencia de magnetita, la cual puede desencadenar la formación de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. Además, se ha considerado que las arcillas pudieron ser parte del centro activo de las primeras enzimas (*i.e.* enzima aconitasa) (Hazen, 2001; Gomez y Pantoja, 2003).

1.7. Ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos se caracterizan por presentar el grupo funcional carboxilo (-COOH) y estar ampliamente distribuidos en la naturaleza (Chang y Overby, 2014).

Los ácidos carboxílicos tienen gran importancia biológica, en particular, los ácidos grasos son componentes importantes de las membranas celulares así como intermediarios de rutas metabólicas. Además, debido a su capacidad de formar enlaces por puente de hidrógeno, pueden unirse entre sí o con minerales tales como los filosilicatos, oxihidróxidos y otros óxidos (Gargaud *et al.*, 2011).

Entre los ácidos carboxílicos importantes en sistemas biológicos está el ácido malónico (CH₂ (COOH)₂). La importancia del ácido malónico (o en su forma disociada como malonato) radica en que es un inhibidor competitivo de la succinato

deshidrogenasa, una enzima que cataliza la oxidación de succinato en fumarato en el ciclo de Krebs, lo cual conlleva a bloquear la actividad de las mitocondrias durante el ciclo. Además, funciona como sustrato de enzimas de importancia biológica (*i.e.* Malonil-CoA) y es un importante precursor de ácidos grasos (Kim, 2002; Nelson y Cox, 2005).

1.8. Irradiación de ácidos carboxílicos

Diversos experimentos de irradiación de disoluciones acuosas de ácidos carboxílicos muestran que éstos pueden ser importantes precursores de muchas biomoléculas que participan en distintos procesos químicos (Negrón-Mendoza *et al.*, 1988) (Tabla 3). Durante estos experimentos se presenta la posible interconversión en otros ácidos carboxílicos, asociados al ciclo de Krebs o precursores de bases nitrogenadas (Negrón-Mendoza *et al.*, 1980; Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1982; Negrón-Mendoza *et al.*, 1993; Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 1998).

La importancia de estudiar la estabilidad de los ácidos carboxílicos bajo las posibles condiciones de la Tierra primitiva, en particular, respecto a la energía ionizante y térmica, tiene fuertes implicaciones en estudios de evolución química.

Estas dos energías resultan importantes ya que pudieron dominar las reacciones y el comportamiento de las moléculas presentes en los manantiales hidrotermales y, por ende, su estabilidad y la síntesis potencial de moléculas biológicas.

Por otro lado, la presencia del mineral durante la termólisis y radiólisis del ácido malónico, adquiere gran importancia debido a que puede actuar como intermediario en el comportamiento de las moléculas orgánicas, ya sea protegiéndolas, seleccionándolas o catalizando reacciones.

Los experimentos llevados a cabo en esta tesis, permiten comparar la estabilidad del ácido malónico frente a la energía ionizante y a la energía térmica, así como analizar la eficiencia e importancia de estas fuentes en la síntesis de biomoléculas. Además, la presencia de la antigorita permite dilucidar el papel que podrían tener los minerales en

evolución química, al poder ser partícipes en la síntesis y estabilidad de las moléculas orgánicas.

Tabla 3.- Principales productos obtenidos por irradiación gamma de disoluciones acuosas de ácidos carboxílicos en presencia y ausencia de arcilla. Tomado y modificado de Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal (1998).

Ácido	Principal reacción sin arcilla	Principales productos	Principal reacción con arcilla	Principales productos
Acético	Dimerización	Ácido succínico	Descarboxilación	Metano y CO ₂
Aconítico	Adición	Ácidos tricarbálico y cítrico	Descarboxilación	Ácido itacónico y CO ₂
α-ketaglutarico	Reducción y descarboxilación	Ácidos hidroxiglutarico y succínico	Descarboxilación	Ácido succínico y CO ₂
Malónico	Adición	Ácidos carboxisuccinico y succínico	Descarboxilación	Ácido acético y yCO ₂
Pirúvico	Dimerización	Ácido dimetil tartárico	Descarboxilación	CO ₂

CAPÍTULO II

Objetivos

2.1. Objetivo General

Evaluar experimentalmente la estabilidad del ácido malónico en condiciones de termólisis y radiólisis simulando las condiciones presentes en los manantiales hidrotermales blancos.

2.2. Objetivos específicos

- ❑ Analizar la estabilidad del ácido malónico a distintas temperaturas y dosis de radiación, mediante la cuantificación de los subproductos presentes.
- ❑ Evaluar la importancia de la presencia del mineral antigorita en la estabilidad del ácido malónico bajo radiación ionizante y durante procesos de termólisis.

CAPÍTULO III

Procedimiento Experimental

3.1. Preparación del material de vidrio

Para reducir los errores experimentales, el material de vidrio debe estar libre de cualquier impureza, principalmente materia orgánica. Para esto, se sumerge el material de vidrio en una mezcla sulfonítrica caliente (HNO_3 y H_2SO_4 , 1:3) durante 2 h, se deja enfriar y se enjuaga con abundante agua. Posteriormente, se vuelve a enjuagar con agua bidestilada y finalmente se calienta en una mufla a 250°C durante 24 horas (O'Donnell y Sangster, 1970).

3.2. Purificación del agua

De igual manera que el material de vidrio, el agua utilizada para preparar las disoluciones debe tener la menor cantidad de impurezas. Esta se obtiene a partir de agua bidestilada comercial y se agrega a una disolución que contiene 1 g de permanganato de potasio (KMnO_4) y 1 g de hidróxido de sodio (NaOH) por cada litro de agua, se destila y pasa a un matraz con 0.5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 1 g de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) por cada litro de agua. Finalmente, se vuelve a destilar, y se recolecta en otro matraz.

3.3. Reactivos químicos empleados

Los reactivos utilizados fueron obtenidos de Sigma-Aldrich con una pureza del 99%.

3.4. Lavado de minerales

Para eliminar la materia orgánica presente en el mineral a utilizar se sigue el siguiente procedimiento. Se fragmenta la roca y se lava con una disolución de KOH al 3% durante 30 minutos (se agregan 10 mL por cada gramo de roca). Se decanta el sobrenadante y se aclara con agua destilada. Posteriormente se deja agitando en agua bidestilada durante 30 min y se decanta. Se coloca en una disolución de HNO₃ al 3% (se agregan 10 mL por cada gramo de roca) y se deja agitando durante 30 minutos. Se decanta el sobrenadante y se deja agitando en agua bidestilada durante 30 minutos. Finalmente se decanta y se deja secando.

3.5. Preparación de las muestras

Se preparó una disolución de ácido malónico 0.01 M, utilizando agua tridestilada.

3.5.1. Termólisis

Disoluciones acuosas de ácido malónico (0.01 M), libres de oxígeno fueron colocadas en tubos de vidrio cerrados con llave de paso. Se montó un sistema estático (Figura 3) donde las muestras fueron calentadas por transferencia de calor a partir del calentamiento de un disolvente (*i.e.* etanol, tolueno, dimetil-formamida) dentro de un matraz, con el fin de obtener distintas temperaturas. A los tubos de vidrio se añadieron 3 mL de disolución acuosa de ácido malónico (0.01 M). Una vez cerrados los tubos, se retiró el aire presente en la disolución mediante ciclos de congelamiento/descongelamiento. Esto se hace enfriando las disoluciones con nitrógeno líquido y colocándolas en una línea de vacío, hasta retirar la mayor cantidad de aire en la muestra, se dejan descongelar para que el aire atrapado llene el tubo y se vuelve a congelar, repitiendo este ciclo tres veces. Respecto a las muestras con minerales, se

preparan en una relación 5:1 (mL de disolución: g de mineral) y también se retiró la mayor cantidad de oxígeno por el mismo método.

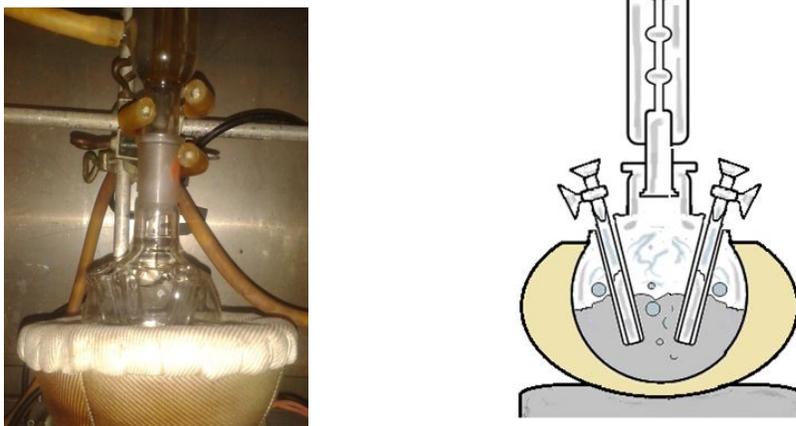


Figura 3.- Sistema estático para realizar los experimentos de termólisis.

3.5.2. Radiólisis

De igual manera que en la termólisis, se ocuparon tubos de vidrio con llave de paso a los cuales se añadieron 3 mL de disolución acuosa de ácido malónico (0.01 mol dm^{-3}). Una vez cerrados los tubos, se retiró el exceso de oxígeno con una corriente de nitrógeno. Las muestras con minerales se preparon de la misma manera.

3.6. Irradiación de las muestras

Las muestras fueron irradiadas con rayos gamma de una fuente de ^{60}Co (Gammabeam 651-PT) que se encuentra en el Instituto de Ciencias Nucleares de la U.N.A.M. Las dosis de irradiación fueron de hasta 70 kGy.

3.7. Análisis de las muestras

Se muestra a continuación un diagrama del análisis de las muestras del ácido malónico (Figura 4).

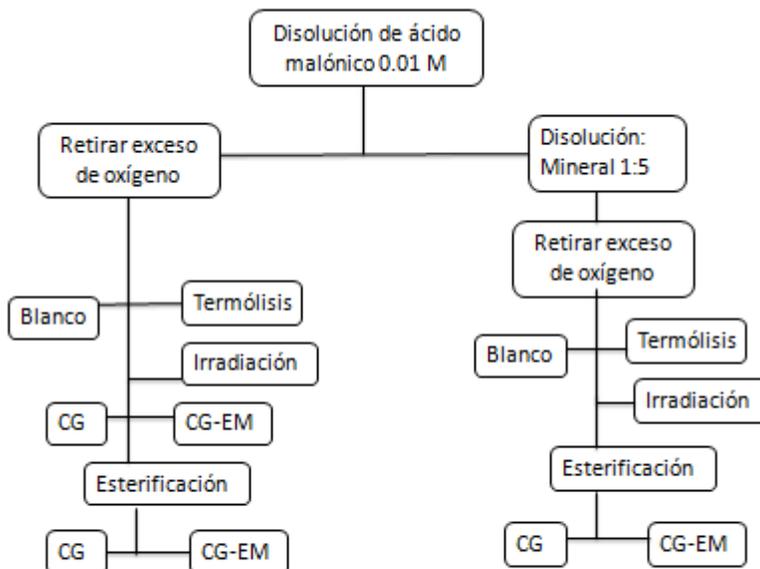


Figura 4.-Diagrama de flujo resumido de los procedimientos experimentales.

Se realizaron dos tipos de análisis, las muestras obtenidas después de los procesos de termólisis o radiólisis se inyectaron directamente a un cromatógrafo de gases con el objeto de identificar productos muy volátiles. Para ello, se tomaron alícuotas de 1 μL de las muestras después de ser tratadas. Otro análisis fue para determinar el ácido malónico remanente, así como la producción de otros ácidos. Dado que los ácidos carboxílicos poseen puntos de ebullición altos, fue necesario preparar derivados más volátiles de dichos compuestos, lo cual se logró al esterificar las muestras y formar sus ésteres metílicos (ver anexo).

3.7.1. Cromatografía de gases

Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases SRI 8610C equipado con una columna capilar MXT (30 m) y un detector de ionización de flama calentado a 200°C, el gas acarreador fue nitrógeno con un flujo de 1 mL/min. La identificación de los productos se basó en los tiempos de retención en cromatografía de gases (CG) y su comparación con los estándares (ver anexo). El programa de temperatura para el análisis del ácido acético y ésteres metílicos de ácidos policarboxílicos se muestra en la tabla 4.

Tabla 4.- Parámetros de lectura de analitos en cromatografía de gases.

Analito	Temperatura Inicial (°C)	Mantener (min)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Temperatura Final (°C)
Ácido acético	130	3	0	130
Dimetil malonato	88	6	2	90
	90		10	120
Ésteres de ácidos policarboxílicos	88	6	2	90
	90		10	200
	200	5	0	200

3.7.2. Cromatografía de Gases- Espectrometría de masas

Para la identificación de los productos de la radiólisis y termólisis se utilizó un sistema compuesto por una cromatógrafo de gases “Agilent Technologies 6850” con una columna capilar 19091S-433E de 30 m HP-5MS acoplado a un detector de masa “Agilent Technologies 5975C VL MSD, Triple-Axis Detector”, utilizando He como gas acarreador con un flujo de 1 mL/min.

3.8. Elaboración de curvas de calibración

Para cuantificar la descomposición del ácido malónico y la aparición de ácido acético (su principal producto de descomposición) por medio de cromatografía de gases, se elaboraron curvas de calibración (área *vs.* concentración). Se realizaron a partir de la preparación del éster metílico (dimetil malonato), usando ácido malónico estándar y una disolución de ácido acético, en un intervalo de concentración de 1×10^{-5} a 1.5×10^{-1} M, obteniendo por quintuplicado y el respectivo promedio del tiempo de retención y el área (ver anexo).

CAPÍTULO IV

Resultados

4.1. Termólisis

4.1.1. Cinética de producción del ácido acético

Se identificaron como productos principales de la termólisis del ácido malónico al ácido acético, acetaldehído y al dióxido de carbono. No se detectaron otros productos no volátiles. La termólisis del ácido malónico se llevó a cabo a tres temperaturas: 75, 95 y 130°C. La cinética de aparición del ácido acético se siguió por medio de cromatografía de gases, dado que es el principal producto de descomposición al ser sometido a este tipo de energía. Como se observa en la Figura 5, su formación es dependiente de la temperatura y del tiempo de exposición. Inicialmente se observa que la formación del ácido acético podría seguir una cinética de primer orden.

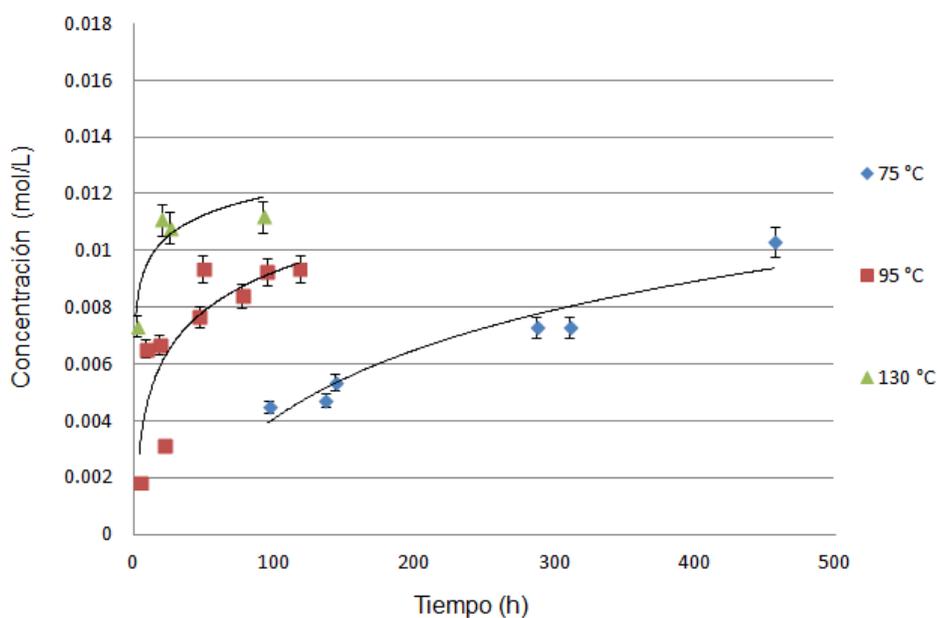


Figura 5.- Cinética de producción del ácido acético por termólisis del ácido malónico sin mineral. Se muestran resultados a diferentes temperaturas de calentamiento.

4.1.2. Cinética de producción del ácido acético a 95°C en presencia de antigorita

Dado que la temperatura más alta registrada en los fluidos hidrotermales de Lost City es de aprox 91°C, se siguió la aparición del ácido acético por medio de cromatografía de gases a una temperatura de 95°C. Además, se realizó el mismo experimento en presencia del mineral antigorita, mostrando que su aparición es notablemente menor en presencia del mineral, como se observa en la Figura 6.

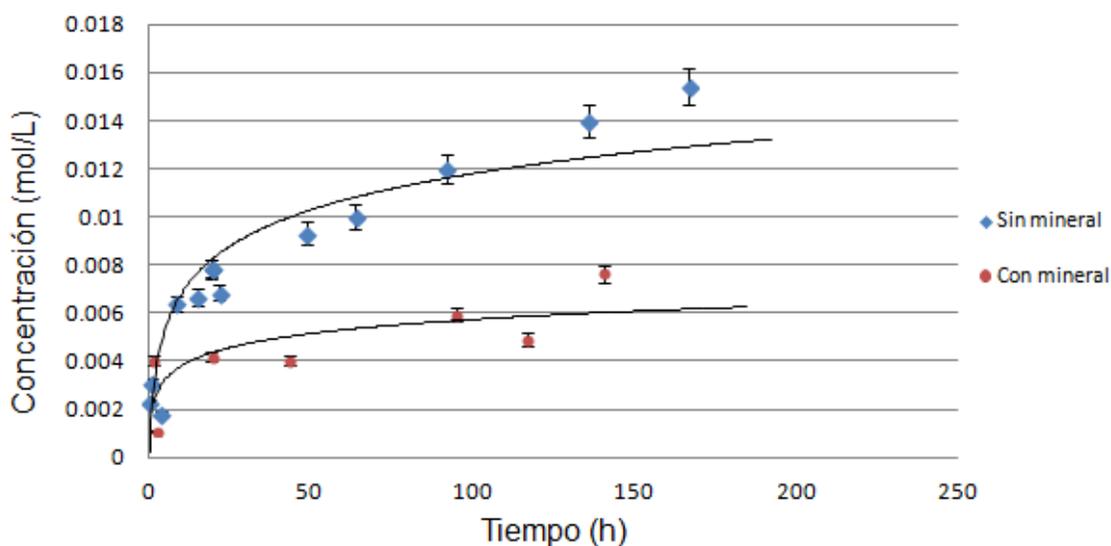


Figura 6.- Cinética de producción del ácido acético por calentamiento de ácido malónico a 95°C. Se muestra el comportamiento de la disolución control y con el mineral antigorita.

4.1.3 Cinética de descomposición del ácido malónico a 95°C en presencia de antigorita

El consumo del ácido malónico por el proceso de termólisis se siguió a partir de la lectura en cromatografía de gases del éster de la solución tratada, mostrando que su concentración es dependiente del tiempo de exposición. Resalta que la presencia del mineral, aumenta su tasa de descomposición en intervalos de tiempo corto y tiende a estabilizarse con el tiempo (Figura 7).

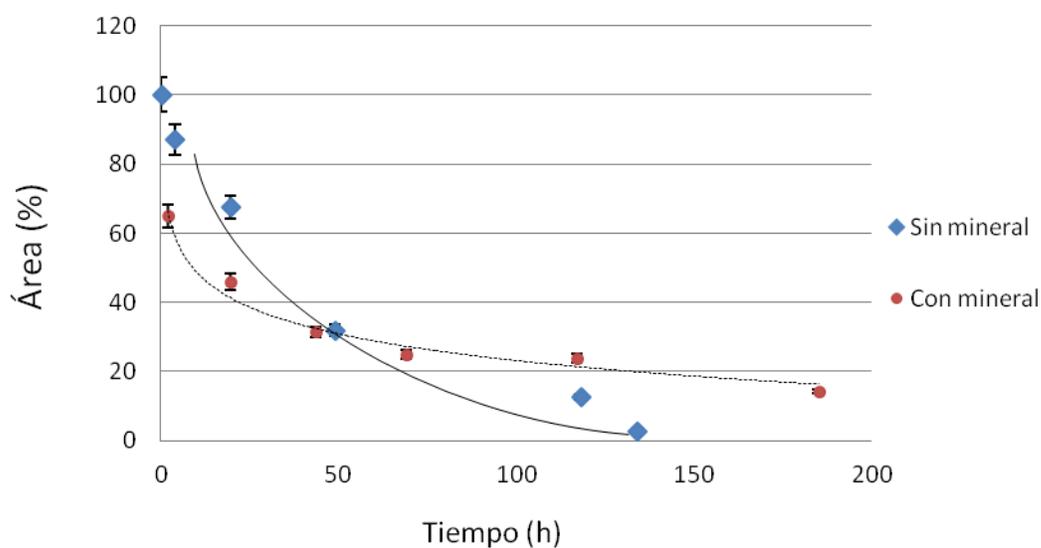


Figura 7.- Cinética de descomposición del ácido malónico a 95°C. Se muestra el comportamiento de la disolución control y con el mineral antigorita.

4.2. Radiólisis

Las reacciones inducidas por la radiación para el ácido malónico mostraron la formación de productos volátiles como son el ácido acético y el dióxido de carbono, y de productos no volátiles, que fueron analizados por cromatografía de gases.

4.2.1 Cinética de descomposición del ácido malónico por radiólisis en presencia de antigorita

La cinética de descomposición del ácido malónico durante la radiólisis se siguió por cromatografía de gases a partir de la esterificación de la muestra irradiada (Figura 8). Es notable que la descomposición es mayor comparada con la producida por la termólisis, además de que la presencia del mineral parece no tener un efecto significativo.

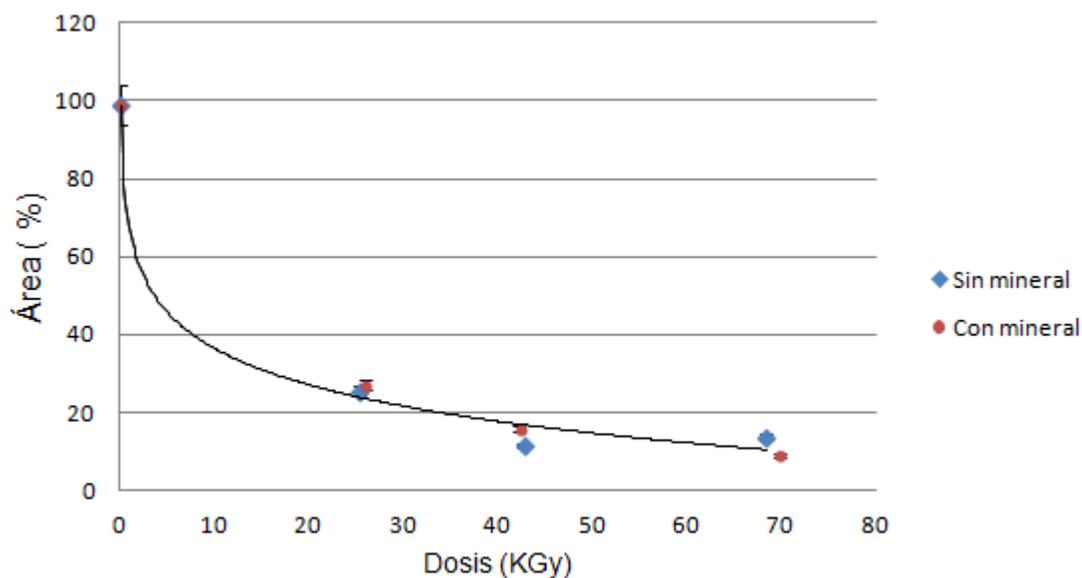


Figura 8.- Cinética de descomposición del ácido malónico a distintas dosis de radiación. Se muestra el comportamiento de la disolución control y con el mineral antigorita.

4.3. Espectros de masas

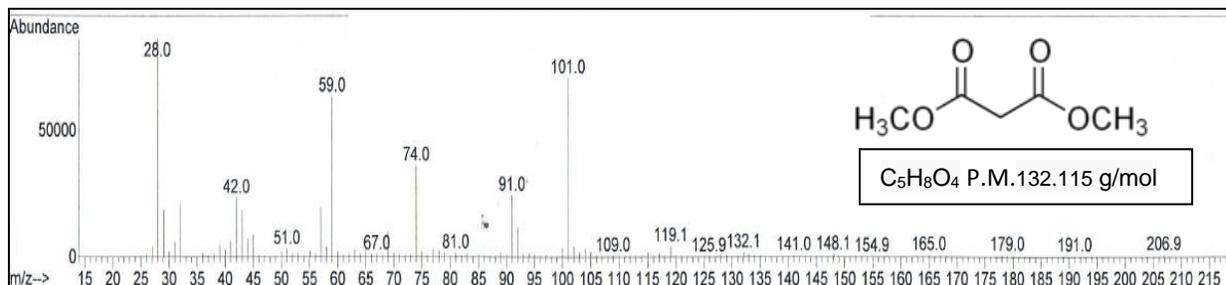


Figura 9.- Espectro de fragmentación del dimetil malonato.

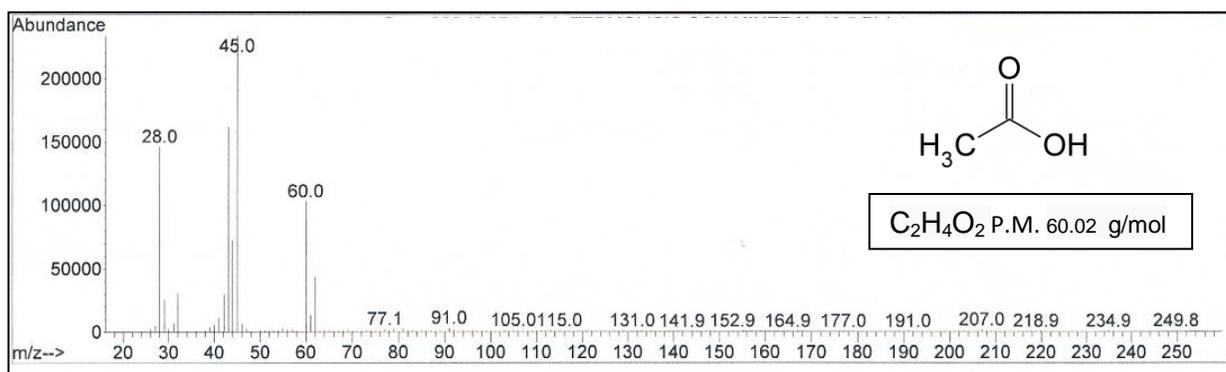


Figura 10.- Espectro de fragmentación del ácido acético.

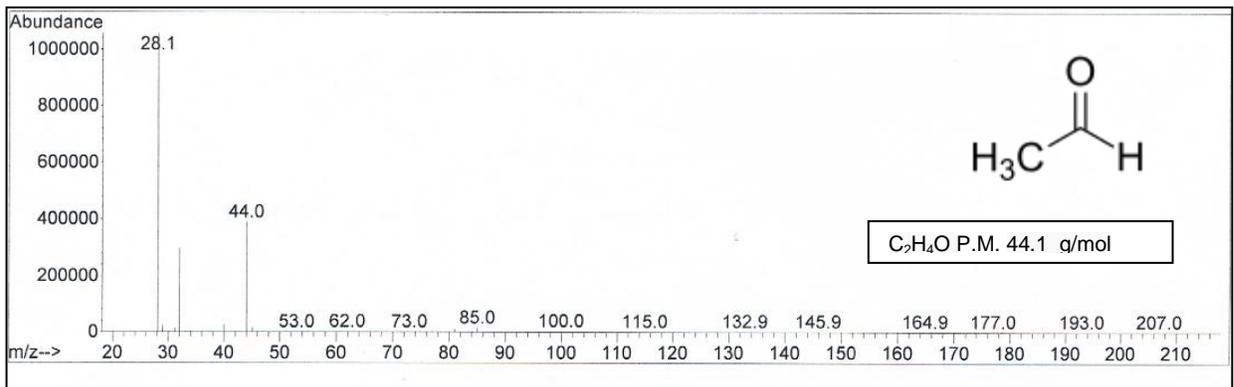


Figura 11.- Espectro de fragmentación del acetaldehído.

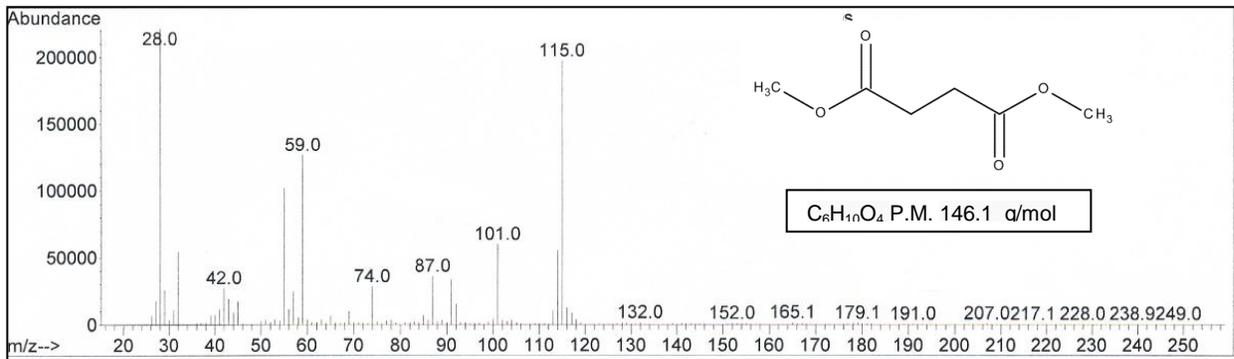


Figura 12.- Espectro de fragmentación del dimetil succinato

CAPÍTULO V

Discusión de resultados

Se ha sugerido que los manantiales hidrotermales pudieron haber representado ambientes favorables para el origen y evolución de la vida en la Tierra primitiva. Sin embargo, para probar esta hipótesis es necesario investigar el comportamiento de las biomoléculas bajo estas condiciones, en particular su estabilidad térmica, y al ser sometidas a campos de irradiación.

Los experimentos que aquí se presentaron demuestran que es posible que las biomoléculas, como los ácidos carboxílicos, sean relativamente estables en períodos de tiempo considerables, bajo condiciones similares a las de los manantiales hidrotermales blancos. Además, el ácido malónico puede funcionar como materia prima para la síntesis orgánica de otros ácidos carboxílicos (*i.e.* ácido acético), lo cual adquiere gran importancia biológica al ser partícipes de rutas metabólicas o precursores de macromoléculas. Finalmente, la presencia del mineral antigorita durante los experimentos, respalda las hipótesis del papel protector de algunos minerales respecto a fuentes externas de energía durante la evolución química.

5.1 Termólisis del ácido malónico

5.1.1. En ausencia del mineral antigorita

Los principales productos detectados durante los experimentos de termólisis de disoluciones acuosas de ácido malónico fueron ácido acético, acetaldehído y dióxido de carbono. Como se observa en las Figuras 5 y 7, la tasa de aparición de ácido acético y la descomposición del ácido malónico son dependientes de la temperatura y el tiempo de exposición, siguiendo una cinética de primer orden.

En particular, la formación de ácido acético y dióxido de carbono durante la termólisis está dominada por la reacción de descarboxilación, debido a una transferencia interna de un átomo de hidrógeno a través de un estado de transición, como se sugiere en estudios previos de termólisis en fase gaseosa de algunos ácidos carboxílicos (Yamamoto y Back, 1985a; Yamamoto y Back 1985b; Back y Yamamoto, 1985; Cao y Back, 1986). Así para el caso del ácido malónico en disolución acuosa el mecanismo sugerido para la formación del ácido acético se presenta en la Figura 13.

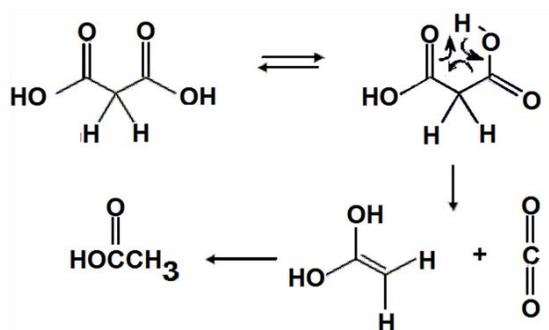


Figura 13.- Mecanismo de formación del ácido acético y del dióxido de carbono.

Dado que el mecanismo de descarboxilación es 1:1, la concentración máxima de ácido acético sería 10^{-2} M. Sin embargo, como se puede apreciar en la Figura 5, a mayores temperaturas y tiempos de exposición prolongados, las concentraciones de ácido acético aparentemente son mayores.

Esto puede ser explicado considerando que una vez que se forma el ácido acético a partir del ácido malónico, el ácido acético empieza a descomponerse, formando acetaldehído. Finalmente el acetaldehído se descompone en metano y monóxido de carbono (Figura 14). Debido a que el acetaldehído y el ácido acético tienen tiempos de retención muy similares en las condiciones estudiadas, la columna cromatográfica empleada no tiene suficiente resolución para separar los dos compuestos. Además, dado que el detector del cromatógrafo es de ionización de llama, es más sensible a compuestos

reducidos. Es decir, que las lecturas del ácido acético estarían sobreestimadas, lo que origina que a tiempos largos haya esta sobreposición de señales.

La presencia de acetaldehído en las disoluciones tratadas se comprobó por cromatografía de gases-espectrometría de masas (Figura 11).

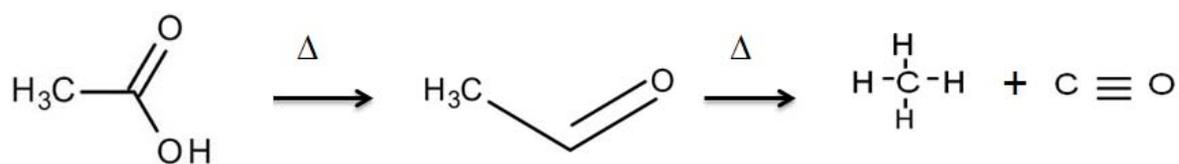


Figura 14.- Mecanismo de formación de acetaldehído, metano y monóxido de carbono.

La formación de ácido acético durante la termólisis (Figura 5) sigue aproximadamente una cinética de primer orden, hasta las 10 horas de calentamiento, lo cual implica que la descomposición del ácido malónico es relativamente rápida. Sin embargo, después de 10 horas, tiende a estabilizarse, es decir, la tasa de descomposición se reduce notablemente e incluso durante tiempos de exposición prolongados (200 h).

La descomposición termal de ácidos orgánicos con dos o más grupos carboxilo (-COOH) puede ser en todos los grupos carboxilo o en uno sólo. Este comportamiento está determinado por la estructura del ácido, en particular, por la posición relativa de los grupos carboxilo. Por ejemplo, el ácido malónico comienza a perder un CO₂ alrededor de 140°C para generar ácido acético, sin embargo, la descomposición del ácido malónico en disolución acuosa empieza a menores temperaturas (≈70°C), por una reacción de descarboxilación, donde la formación de un eteno-1, 1diol se isomeriza para formar el ácido acético (Figura 13) (Moldoveanu, 2009).

Los experimentos de termólisis muestran que el ácido malónico y el ácido acético son relativamente estables a temperaturas entre 90-100 °C, que es la temperatura más alta registrada en los fluidos hidrotermales de los manantiales hidrotermales blancos (Kelley *et al.*, 2002; Kelley *et al.*, 2007). Su descomposición produce otras moléculas orgánicas (*i.e.* acetaldehído, metano), de manera que es posible que bajo condiciones favorables de temperatura pueda ocurrir la síntesis de moléculas más complejas así como el desarrollo de rutas metabólicas, al actuar como intermediarios en la síntesis de otros ácidos carboxílicos.

5.1.2. En presencia del mineral antigorita

Los experimentos realizados en presencia de serpentinita, en particular el polimorfo antigorita (ver anexo), muestran que la descomposición del ácido malónico (Figura 8) disminuye, inclusive cuando se tienen tiempos de exposición prolongados.

El estudio de la influencia del papel de los minerales en la estabilidad de biomoléculas bajo condiciones hidrotermales es relativamente nuevo. Marshall-Bowman *et al.* (2010) y McCollom (2013) señalan que el efecto de minerales ricos en sulfuros y óxidos de hierro durante el calentamiento de disoluciones acuosas de aminoácidos acelera su tasa de descomposición y altera los productos finales de la reacción, lo cual se atribuye, al menos en parte, a la catálisis en sus superficies.

La antigorita (Figura 3c) posee grupos hidroxilo (-OH) en su superficie, los cuales pueden interactuar con los oxígenos del ácido malónico formando puentes de hidrógeno, lo cual implicaría una disminución en su tasa de descomposición (Gargaud *et al.*, 2011). Además, los átomos de magnesio disponibles en la superficie del mineral podrían interactuar electrostáticamente con los oxígenos del ácido favoreciendo su estabilidad.

En experimentos de descomposición termal de ácidos carboxílicos en presencia de minerales (*i.e.* arcillas), Heller-Kallai *et al.* (1984) proponen que el grado de descarboxilación depende de la composición de las láminas octaédricas en las arcillas. En particular, cuando hay una mayor cantidad de capas octaédricas debido a la presencia de

iones de Mg^{2+} y Li^+ , las interacciones ocurren en la superficie, como podría ser el caso en la interacción de la antigorita con el ácido malónico, el ácido acético y el acetaldehído.

De igual manera, como se puede apreciar en la Figura 6, la tasa de aparición de ácido acético disminuye considerablemente en presencia del mineral. Esto puede indicar dos cosas. Por un lado, que dado que hay una menor cantidad de ácido malónico disponible para reaccionar se forma menos ácido acético. Por otro lado, que al igual que el ácido malónico, el ácido acético y el acetaldehído pueden formar puentes de hidrógeno o interaccionar electrostáticamente con el mineral, dándoles mayor estabilidad.

Varios autores (Coyne, 1985; Ito *et al.*, 2006; Cox y Seward, 2007a; Cox y Seward, 2007b) proponen que la presencia de una fase sólida puede proteger las biomoléculas significativamente. Además, otros factores tales como el tipo de superficie reactante, la temperatura y el tiempo de exposición, puede tener un papel importante en la vía de reacción preferencial en la descomposición de los compuestos orgánicos.

Los resultados obtenidos de la termólisis de disoluciones acuosas de ácido malónico implican que en condiciones moderadamente calientes ($<100^{\circ}C$), como las que proveen los manantiales hidrotermales blancos, los minerales pueden tener una influencia sustancial en la estabilidad de las biomoléculas al poder interactuar electrostáticamente o incluso formar enlaces tipo puentes de hidrógeno.

5.2 Radiólisis del ácido malónico

De acuerdo con estudios previos sobre la radiólisis de disoluciones acuosas de ácidos carboxílicos (Negrón-Mendoza *et al.*, 1980; Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 1998), la descomposición de éstos puede seguir distintos mecanismos de reacción. Además, la presencia de minerales arcillosos puede favorecer un mecanismo preferencial de reacción.

La presencia de elementos radiactivos (*i.e.* ^{40}K , ^{87}Rb , ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th) en minerales carbonatados, arcillas y en los océanos primitivos, pudo tener consecuencias importantes en la producción de compuestos orgánicos debido a las interacciones entre

las especies radiolíticas y moléculas orgánicas presentes en los manantiales hidrotermales (Kadko, 1996; Draganić, 2005).

5.2.1. *En ausencia del mineral antigorita*

Los principales productos de descomposición detectados por la irradiación de disoluciones acuosas de ácido malónico son: ácido acético, ácido succínico, ácido carboxisuccinico y tricarbalfílico. Estos compuestos se forman por la interacción de los productos de la radiólisis del agua con el ácido malónico, así, los mecanismos de reacción que podrían formar estos ácidos son:

La interacción del ácido malónico con los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) o con el radical hidrógeno ($\cdot\text{H}$) provoca una reacción de abstracción (el radical extrae de la molécula un protón) y forma un radical libre (1) y una molécula neutra (H_2 o H_2O), dependiendo del radical con el cual interaccione (Figura 15).

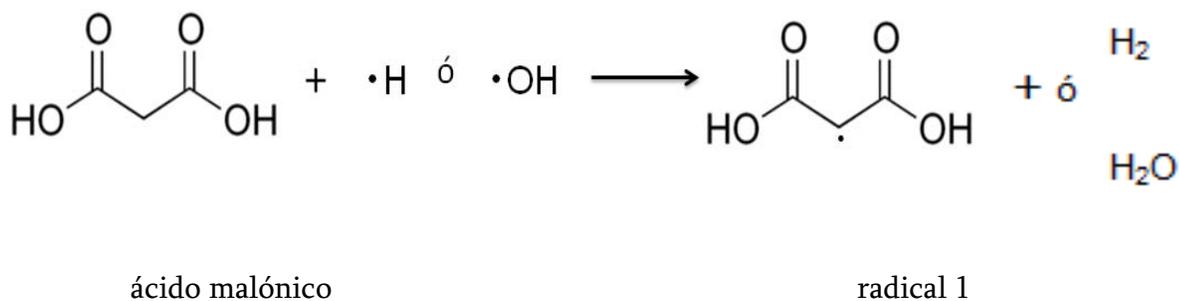


Figura 15.- Mecanismo de formación del radical 1 por medio de una reacción de abstracción.

El radical 1 puede reaccionar con otro radical del mismo tipo llevando a cabo una reacción de dimerización, dando como resultado la formación del ácido dicarboxisuccínico el cual es muy inestable y se descarboxila formando el ácido carboxisuccínico, detectado en los experimentos (Figura 16).

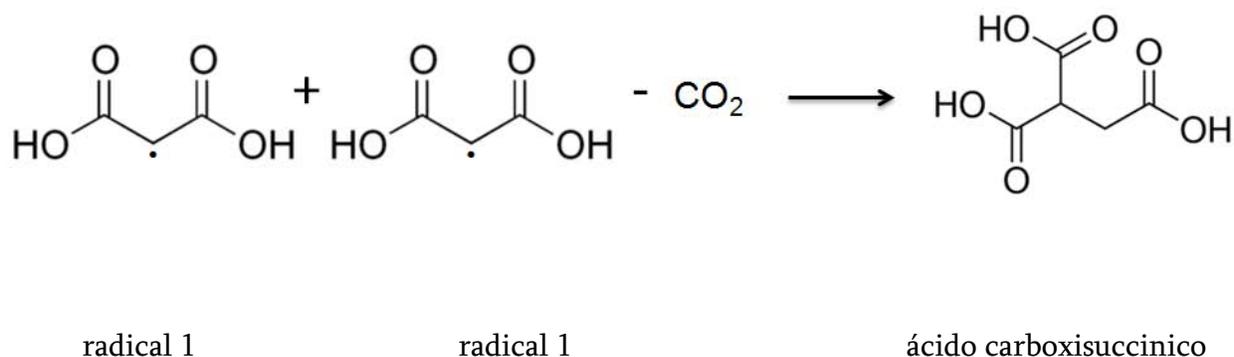


Figura 16.- Mecanismo de formación del ácido carboxisuccínico.

Por otro lado, la descomposición del ácido malónico puede generar los radicales 2 y 3 (Figura 17):

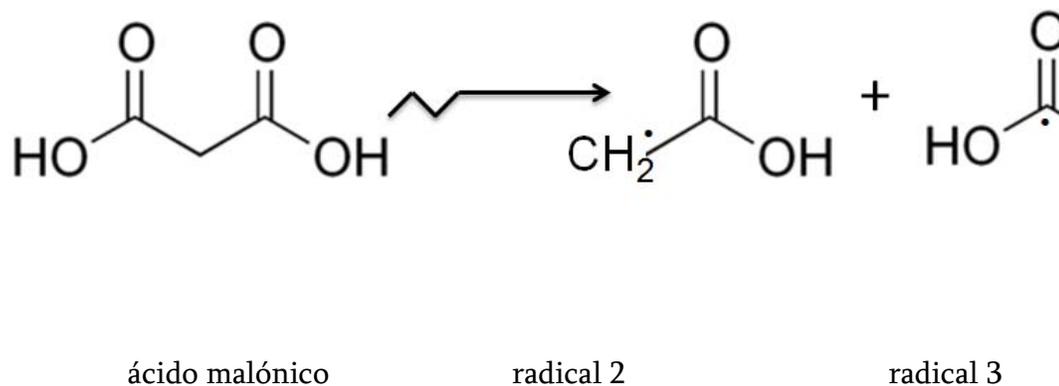


Figura 17.- Mecanismo de formación de radicales 2 y 3.

De esta manera, el radical 2 puede tener una reacción de dimerización formando el ácido succínico (Figura 18).

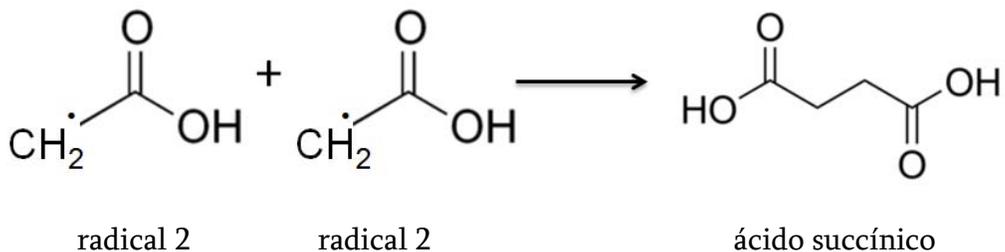


Figura 18.- Mecanismo de formación del ácido succínico por medio de la reacción de dimerización.

Por reacciones posteriores y tan pronto se acumula el ácido succínico, éste también compete por las especies generadas por la radiólisis del agua, generando el radical 4 (Figura 19) que se recombina con el radical 2 y forma el ácido tricarbálico, precursor de los ácido cítrico e isocítrico (Figura 20).

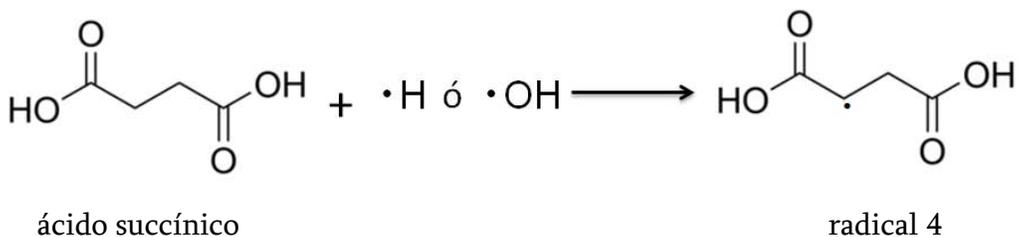


Figura 19.- Mecanismo de formación del radical 4.

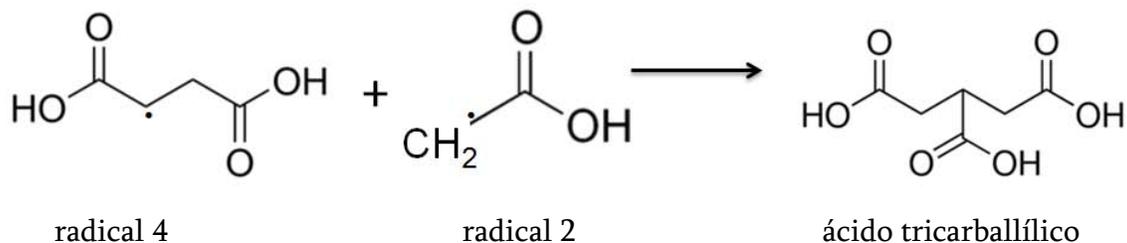
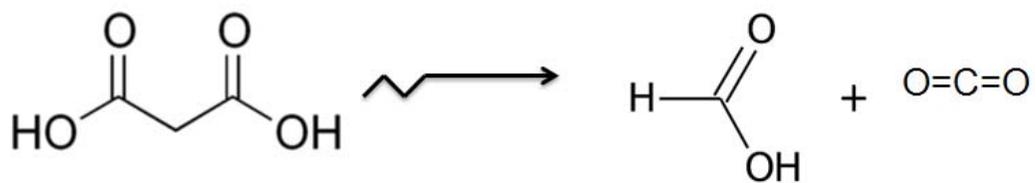


Figura 20.- Mecanismo de formación del ácido tricarbálico.

El ácido acético se formaría por descomposición directa del ácido malónico, liberando una molécula de dióxido de carbono (Figura 21).



ácido malónico

ácido acético

Figura 21.- Mecanismo de formación del ácido acético.

5.2.2. *En presencia de mineral antigorita*

Los productos de descomposición durante la radiólisis de la disolución de ácido malónico en presencia de mineral son los mismos, salvo la aparición de acetaldehído en el sistema con mineral, como se muestra en la Figura 22.

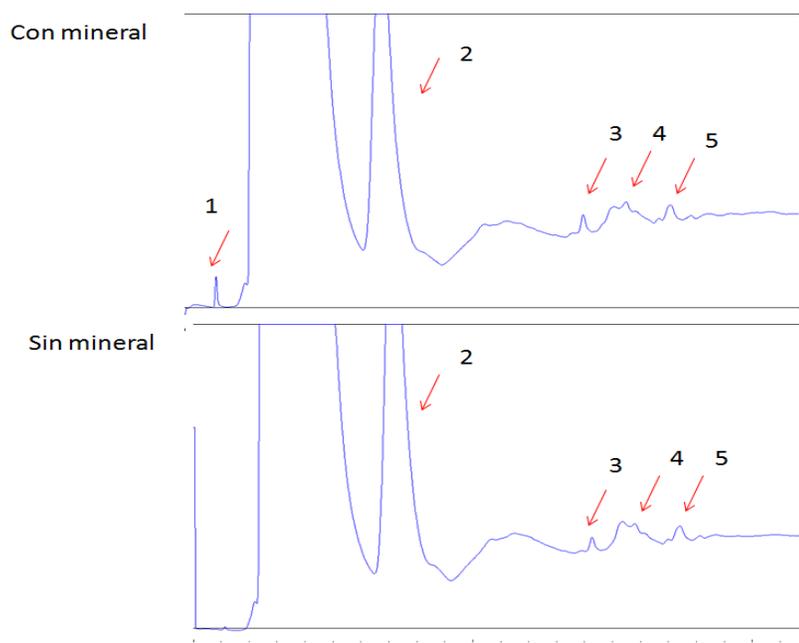


Figura 22.- Cromatograma de gases de los ésteres metílicos de los compuestos obtenidos por irradiación del ácido malónico con y sin mineral. Los ácidos identificados son: (1) acetaldehído (2) malónico (3) succínico (4) carboxisuccínico (5) tricarbálico.

La formación del acetaldehído, puede ser explicada a partir de la formación de un ácido acético excitado (Figura 23), el cual al interactuar con otro ácido acético forma los radicales 5 y 6 (Figura 24) (Ausloos y Steacie, 1955).

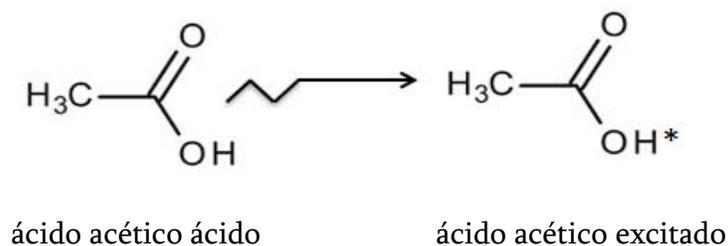


Figura 23.- Mecanismo de formación del ácido acético excitado

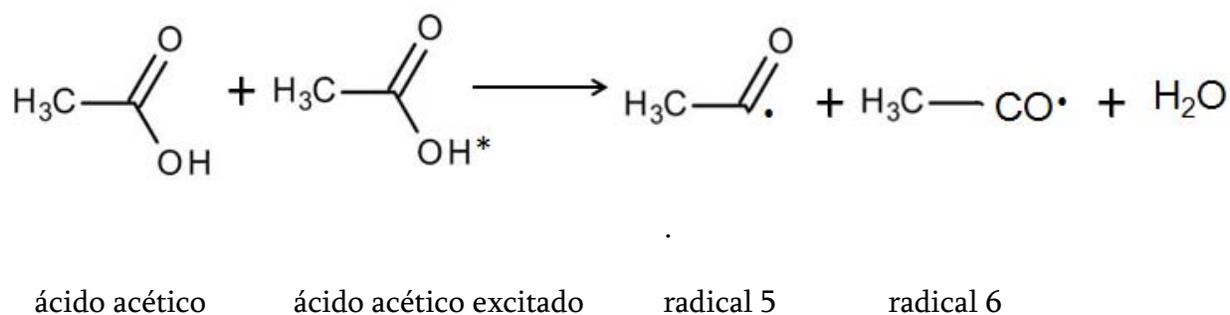


Figura 24.- Mecanismo de formación de radical 5 y 6.

Finalmente el radical 6 reacciona con un radical hidrógeno, para formar el acetaldehído (Figura 25).

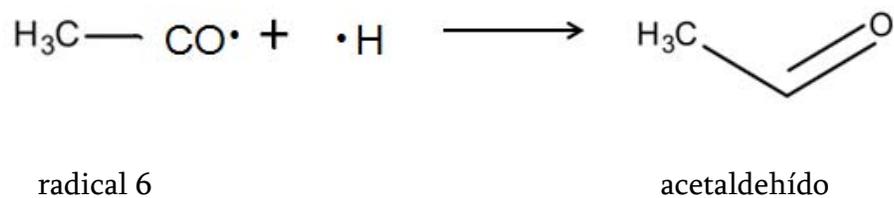


Figura 25.- Mecanismo de formación del acetaldehído.

Estudios previos de radiólisis de disoluciones acuosas de ácido malónico (Negrón-Mendoza *et al.*, 1980; Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1982; Negrón-Mendoza *et al.*, 1993; Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 1998) mencionan que los principales productos de descomposición son: ácido carboxisuccínico, tricarbalfílico, 1,2,3,4 butantetracarboxílico, acético, succínico y dióxido de carbono.

Los productos de descomposición sin mineral fueron los mismos publicados en la bibliografía, con excepción del 1,2,3,4 butantetracarboxílico. Esto puede deberse a que la concentración de la disolución irradiada era considerablemente más baja que en estudios previos (Negrón-Mendoza *et al.*, 1980; Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1982) aunado a la composición de la columna utilizada y a las condiciones de lectura en cromatografía de gases y espectrometría de masas.

La formación del acetaldehído en presencia del mineral, muestra que una superficie sólida puede favorecer ciertas reacciones. Esto tiene consecuencias importantes en estudios de evolución química, ya que si se dispone de una fuente de energía para inducir la formación de moléculas orgánicas, la presencia de superficies sólidas puede producir cambios significativos en los mecanismos de reacción (Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 1998; Colín-García *et al.*, 2000; Hashizume, 2012).

Los resultados ofrecen una comparación de los mecanismos, productos de descomposición y estabilidad del ácido malónico, respecto a la energía ionizante y la energía térmica, las cuales tienen gran importancia en evolución química debido a su potencialidad respecto a su magnitud y los mecanismos que pudieron ocurrir bajo su influencia.

La estimación realizada de dos posibles fuentes de energía prebiótica respecto a la estabilidad del ácido malónico con y sin presencia de mineral, muestran que la presencia de una superficie sólida puede tener un profundo potencial en la interacción, estabilidad y alteración de las reacciones entre las moléculas orgánicas y la superficie cristalina.

CONCLUSIONES

Los estudios realizados en este trabajo demuestran que la energía térmica y la radiación ionizante pudieron tener un papel importante en la Tierra primitiva, respecto a la estabilidad de las moléculas orgánicas, lo cual es una parte fundamental en estudios de evolución química.

Es notable que los mecanismos de reacción, los productos de descomposición y la estabilidad del ácido malónico sean distintos bajo la influencia de cada energía. Esto provee una comparación acerca del papel que pudieron tener los isótopos radiactivos en la corteza y el océano, así como la importancia de los procesos geológicos que pudieron estar presentes en los manantiales hidrotermales durante la Tierra primitiva.

La presencia del mineral antigorita, durante los experimentos de termólisis demuestra que las superficies sólidas pueden tener un papel importante en la estabilidad de las moléculas orgánicas en períodos de tiempo considerables respecto a fuentes externas de energía.

La termólisis y la radiólisis del ácido malónico demuestran que los ácidos carboxílicos pueden funcionar como materia prima para la síntesis orgánica de otros ácidos, lo cual adquiere gran importancia en estudios de química prebiótica, al ser partícipes de rutas metabólicas o precursores de macromoléculas.

Finalmente, los procesos geológicos y químicos que se presentan en los manantiales hidrotermales blancos, pudieron tener importantes implicaciones en las primeras etapas del origen y evolución de la vida en la Tierra, al proveer un sitio, en el que existiesen diversas fuentes de energía, una amplia disponibilidad de moléculas orgánicas y un medio para llevar a cabo reacciones químicas.

COMENTARIOS FINALES Y PERSPECTIVAS

Se realizó una simulación computacional con el método de dinámica molecular utilizando el software *Hyperchem*⁷⁻⁵, con el fin de observar la evolución del sistema agua- ácido malónico-mineral a distintas temperaturas.

La simulación consiste en un modelo de una caja periódica (cuando una molécula sale de la caja, su imagen especular entra por la cara opuesta) que contiene 318 moléculas de agua y 4 de ácido malónico. La estructura cristalina del mineral antigorita se descargó de <http://materials.springer.com> ($\text{Mg}_{48}\text{Si}_{34}\text{O}_{85}(\text{OH})_{62}$, P1m1 (6), $a=0.727$ nm, $b=.923$ nm, $c=4.33$ nm). Debido a que la estructura original tenía átomos faltantes (*i.e.* hidrógeno) y poliedros de coordinación incompletos; se editó la mitad de la celda unidad y se eliminaron los átomos no enlazados, con el fin de tener una estructura cristalina relativamente consistente (Figura 26).

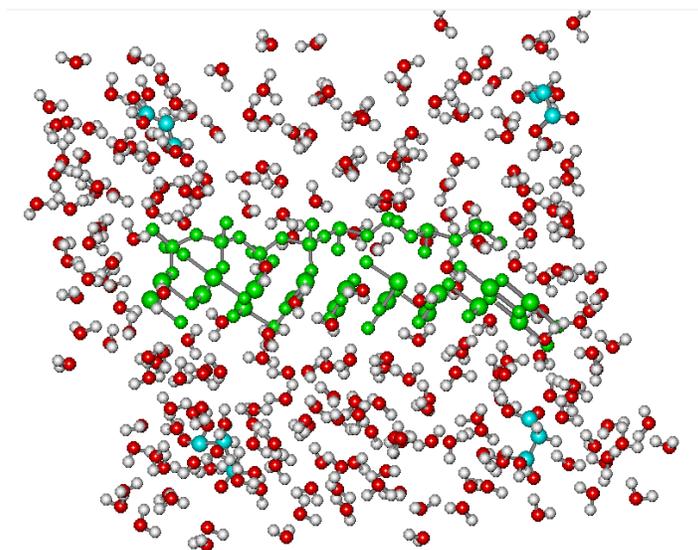


Figura 26.- Caja de agua periódica con moléculas de agua, ácido malónico y media celda unidad de la antigorita.

En el sentido más amplio, la dinámica molecular se ocupa del movimiento molecular, considerando un arreglo inicial (superficie de energía potencial) a partir del cual se seguirán las trayectorias de todas las partículas bajo la influencia de distintos potenciales intermoleculares y las fuerzas que se ejercen (Atkins y de Paula, 2010)

Para obtener una configuración inicial estable, esto es, encontrar un mínimo en la superficie de energía potencial, se optimizó geoméricamente el sistema agua-ácido malónico bajo el campo de fuerza +MM, el cual alcanzó una energía mínima de -546.55 (kcal/mol). El campo de fuerza es un conjunto de ecuaciones que explican la mecánica molecular, en base a los parámetros requeridos para describir el comportamiento de los diferentes tipos de enlaces y átomos. En otras palabras, representa la energía potencial en función de las posiciones relativas de todos los átomos que intervienen, es por eso que es tan importante tener un sistema optimizado en el sentido de energía (configuración más estable).

Una vez realizado esto, se inició una dinámica molecular a 300, 348, 385 y 403 K, que corresponden a las temperaturas utilizadas durante la termólisis.

Los parámetros de la simulación para llevar a cabo la dinámica molecular fueron corridas de 2 picosegundos (ps) con un tamaño de paso de 0.001ps (representa los cambios en la posición atómica respecto al tiempo) para las temperaturas de 300, 348 y 385 K y un paso de 0.0001 ps para 403 K, de las cuales se graficaron las energía cinética (E_c), energía potencial (E_p) y la energía total (E_t) del sistema (Figura 27).

Como se aprecia en las gráficas de energía *vs.* tiempo (Figura 27), el aumento de la temperatura en nuestros sistemas implica un aumento en su energía total. Este aumento de energía se refleja en un aumento en el movimiento de las moléculas (E_c), el cual es casi proporcional al aumento de temperatura (Figura 28). Sin embargo, los cambios en la energía potencial no son tan drásticos (≈ 200 kcal/mol).

La disminución de la energía total en todos los sistemas en los primeros ps (Figura 27) se debe a que el sistema, una vez empezada la dinámica molecular, no tenía una configuración geométrica completamente estable, de manera que al iniciar la corrida tiende a optimizarla, disminuyendo la energía.

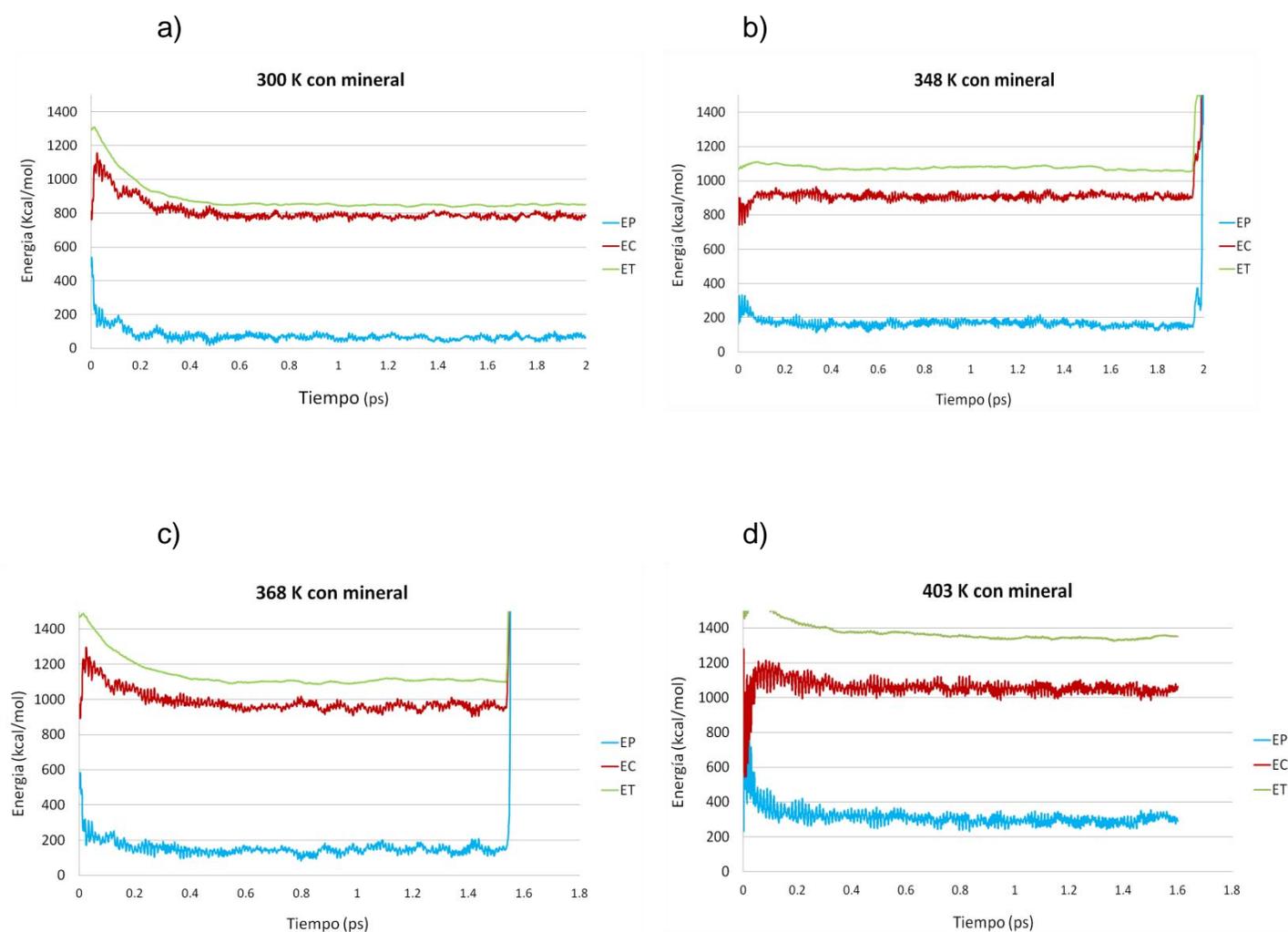


Figura 27.- Diagramas de energía vs tiempo en función de la temperatura en el sistema agua-ácido malónico-mineral.

Es importante mencionar que los picos que se aprecian en las figuras 27b y 27c no implican una inestabilidad de las moléculas de ácido malónico y agua; éstos son producto de la configuración del sistema debido a una falta de optimización y las restricciones interatómicas, que serían necesarias para hacer más preciso el modelo.

Resalta que aún aumentando la temperatura del sistema, en particular a 368 K, el incremento de la energía total no es proporcional al de temperatura (Figura 28). Dado que la energía potencial puede ser pensada como las interacciones de unión (*i.e.* enlaces) o no enlazantes (*i.e.* interacciones coulombianas), una disminución de la energía potencial indicaría que las moléculas se encuentran más cercanas y tal decremento se vería reflejado en la energía total. Esto implicaría que a 368 K, el sistema mineral-ácido malónico-agua, alcanza una configuración más estable respecto a las demás temperaturas, lo cual podría estar directamente relacionado a la presencia del mineral.

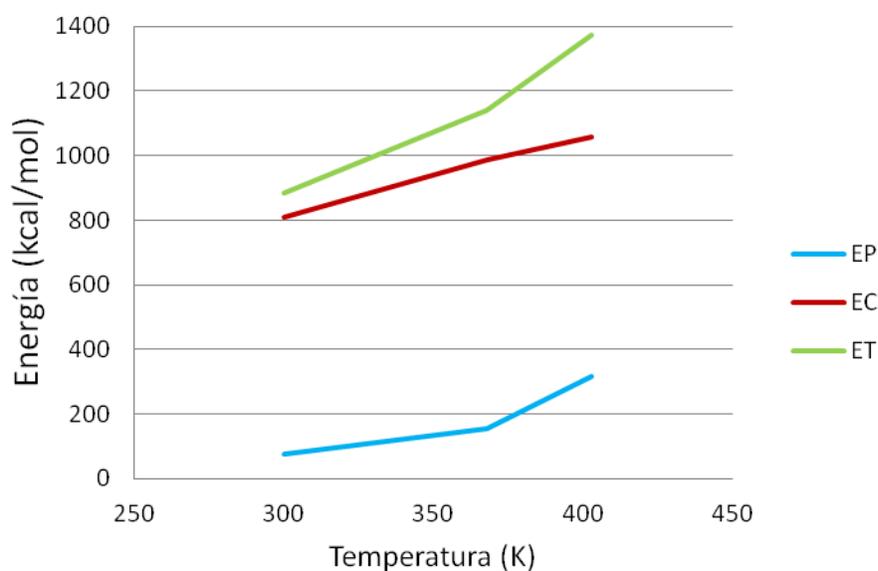
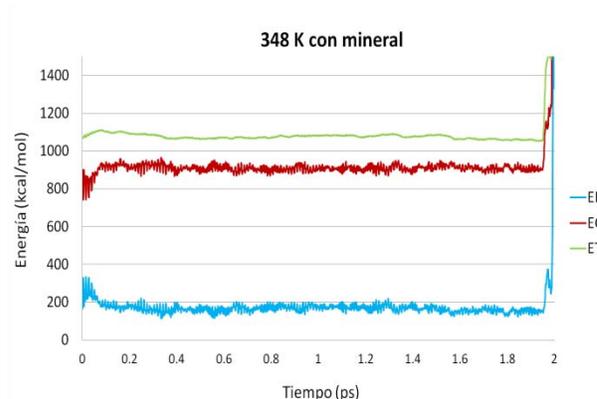
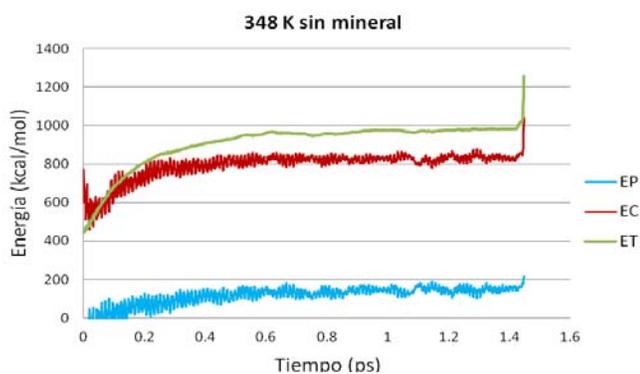


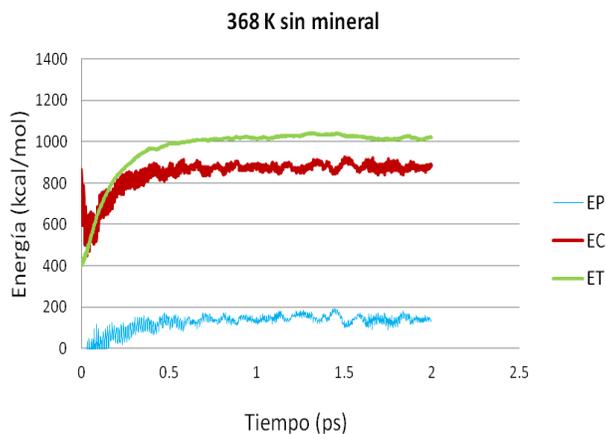
Figura 28.- Aumento de la energía del sistema en función de la temperatura. Como se puede apreciar a 368 K la energía total y potencial disminuye respecto a la tendencia esperada.

Si bien no se aprecia algún tipo de interacción de corto alcance con el mineral (la distancia promedio entre el mineral y las moléculas de ácido malónica es de $\approx 7.675 \text{ \AA}$), lo cual se observaría en una considerable disminución de la energía total en el sistema, es posible que el mineral le de cierta estabilidad a las moléculas.

a)



b)



b)

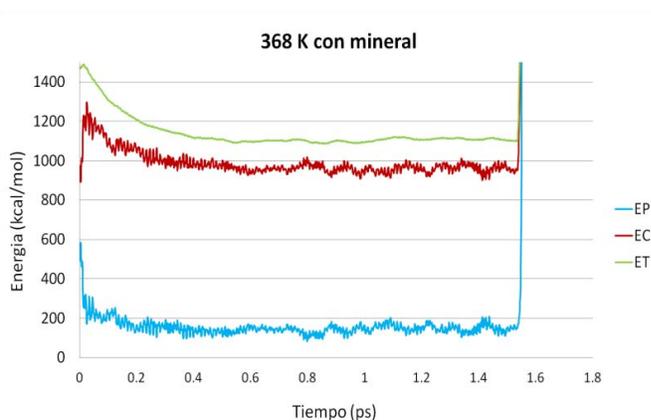


Figura 29.- Diagramas de energía vs tiempo en función de la temperatura en el sistema agua-ácido malónico comparados con el sistema agua-ácido malónico-mineral

Al comparar las energías potencial y cinética con los sistemas en ausencia de mineral (Figura 29), es notable que en presencia del mineral se incrementa la energía total del sistema. La energía cinética aumenta casi proporcionalmente al de la energía total, lo cual conllevaría a que la energía potencial no fluctue mucho, como se observa claramente.

Si bien al momento de llevar a cabo la dinámica molecular el sistema pudo no haber estado perfectamente optimizado, se observa que en presencia de mineral la energía total alcanza una tendencia a estabilizarse en un tiempo más corto.

Además, en presencia del mineral, el hecho de que la energía potencial varíe ligeramente comparado con los sistemas que no lo tienen (Figura 29) indica que las moléculas mantienen su configuración estable. Estos sutiles cambios, pueden ser explicados considerando que la energía potencial está en función de las posiciones relativas de las moléculas, y el hecho de haber cambios pequeños en ella, aún aumentado la temperatura, indica que las posiciones entre las moléculas es estable lo cual podría ser adjudicado a la presencia del mineral.

REFERENCIAS

- Albaréde, F. (2007) The Formation of Crust and Mantle of the Rocky Planets and the Mineral Environment of the Origin of Life. In: Muriel Gargaud *et al.* (Eds.), *Lectures in Astrobiology, Advances in Astrobiology and Biogeophysics* 2:75–102.
- Arndt, N. y Nisbet E. (2012) Processes on the Young Earth and the Habitats of Early Life *Annual Review Earth and Planetary Sciences* 40:521–49.
- Atkins, P. y de Paula, J. (2010) *Physical Chemistry* W.H.Freeman and Company New York Ninth edition.
- Atri, D. y Melott, A. (2014) Cosmic rays and terrestrial life: A brief review *Astroparticle Physics* 53:186-190.
- Ausloos, B. y Steacie, E. (1955) The vapor-phase photolysis of acetic acid *Canadian Journal Chemistry* 33:1530-1535.
- Back, R. y Yamamoto, S. (1985) The gas phase photochemistry and thermal decomposition of glyoxylic acid *Canadian Journal Chemistry* 63:542–548.
- Bada, J. y Lazcano, A. (2002) Some like it hot, but not the first biomolecules *Science* 29:1982-1983.
- Bada, J. y Lazcano, A. (2003a) *The origin of life Evolution: The first Billion years* Harvard University Press.
- Bada, J. y Lazcano, A. (2003b) Prebiotic soup: revisiting the Miller experiment *Science* 300:745-746.
- Bada, J., Fegley, B., Miller, S., Lazcano, A., Cleaves, J., Hazen, R. y Chalmers, J. (2007) Debating evidence for the origin of life on earth *Science* 315:937-939.
- Baross, J. y Hoffman, S. (1985) Submarine Hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 15:327-345.

- Brack, G., Horneck, C., Cockell, A., Bérces, N., Belisheva, C., Henning, T., Herbst, T., Kaltenegger, L., Léger, A., Liseau, R., Lammer, H., Selsis, F., Beichman, C., Danchi, W., Fridlund, M., Lunine, J., Paresce, F., Penny, A., Quirrenbach, A., Röttgering, H., Schneider, J., Stam, D., Tinetti, G., y White, G. (2010) Origin and Evolution of Life on Terrestrial Planets *Astrobiology* 10:69-76.
- Bradley, A. (2010) Geoquímica de los humeros blancos *Investigación y ciencia* Febrero, 28-34.
- Cao J. y Back R. (1986) The thermolysis and photolysis of malonic acid in gas phase *Canadian Journal Chemistry* 64:967–968.
- Catling, D. y Kasting, J. (2007) Planets and Life: The Emerging Science of Astrobiology, eds. *Woodruff T. Sullivan, III and John A. Barass*. Cambridge University Press.
- Chang, R. y Overby, J. (2014) General chemistry: the essential concepts 6th ed. Mc Graw-Hill Companies.
- Chukanov, N. (2014) IR Spectra of minerals and reference samples data Springer Geochemistry Mineralogy 21-1701.
- Cleaves, H., Chalmers, J., Lazcano A., Miller, S. y Bada, J. (2007) A reassessment of prebiotic organic synthesis in neutral planetary atmospheres *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 38:105-115.
- Colín-García, M., Negrón-Mendoza, A., y Ramos-Bernal, S. (2000) Heterogeneous radiolysis of succinic acid in presence of sodium-montmorillonite. Implications to prebiotic chemistry *Astrobiology* 2000:263-266.
- Corliss, J., Dymond, J., Gordon, L., Edmond, J., von Herzen, R., Ballard, R., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K. y van Andel, T. (1979) Submarine thermal springs on the Galápagos Rift *Science* 203:1073-1083.
- Cox, J. y Seward, T. (2007a) The reaction kinetics of alanina and glycine under hydrothermal conditions *Geochimica et Cosmochimica acta* 71:2264-2284.

- Cox, J. y Seward, T. (2007b) The hydrothermal reaction kinetics of aspartic acid *Geochimica et Cosmochimica acta* 71:797-820.
- Coyne, L. (1985) A possible energetic role of mineral surface in chemical evolution *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 15:161-206.
- Cronin, J., Pizzarello, S., Epstein, S. y Krishnamurthy, R. (1993) Molecular and isotopic analyses of the hydroxyl acids, dicarboxylic acids, and hydrodycarboxylic acids of the Murchinson meteorite *Geochimica et Cosmochimica acta* 57:4745-4752.
- Dartnell, L. (2011) Ionizing Radiation and Life *Astrobiology* 11:551-582.
- Draganić, I., Draganić, Z. y Altiparmakov, D. (1983) Natural nuclear reactors and ionizing radiation in the precambrian *Precambrian Research* 20:283--298
- Draganić, I. y Draganić, Z. (1984) Radiation chemical experiments relevant to studies of cometary nuclei: remarks on working conditions *Advances in Space Research* 4:115-119.
- Draganić, I. (2005) Radiolysis of water: a look at its origin and occurrence in the nature *Radiation Physics and Chemistry* 72:181-186.
- Imai, E., Honda, H., Hatori, K., Brack, A. y Matsuno, K. (1999) Elongation of oligopeptides in a simulated submarine hydrothermal system *Science* 283:831-833.
- Eppelbaum, L., Kutasov, I. y Pilchin, A. (2014) Applied Geothermics Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Falk, R. y Lazcano, A. (2012) The forgotten dispute: A.I Oparin and H.J Muller on the origin of life *History and Philosophy of the life sciences* 34:373-390.
- Faust, G. y Fahey, J. (1962) The serpentine-group minerals US Govt. Print Off. 384-A.
- Ferris, J. (1992) Marine Hydrothermal Systems and the Origin of Life: Chemical Markers of Prebiotic Chemistry in Hydrothermal Systems *Origins of life and evolution of the biosphere* 22:109-134.

- Follmann, H. y Brownson, C. (2009) Darwin's warm little pond revisited: from molecules to the origin of life *Naturwissenschaften* (2009) 96:1265-1292.
- Fox, R. (1988) Energy and evolution of life W.H Freeman and Company, New York 54:289-290.
- Fowler, M. y Tunncliffe, V. (1997) Hydrothermal vent communities and plate tectonics *Endeavour* 21:164:168.
- Früh-Green, G., Kelley, D., Bernasconi, S., Karson, J., Ludwig, K., Butterfield, D., Boschi, C. y Proskurowski, G. (2003) 30, 000 years of hydrothermal activity at the Lost City Vent Field *Science* 301:495-498.
- Gargaud, M., Amils, R., Cernicharo Quintanilla, J., Cleaves, H., Irvine, W., Pinti y D., Viso, (2011) Encyclopedia of Astrobiology (Eds.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1853.
- Garzón L. y Garzón, M. (2001) Radioactivity as a significant energy source in prebiotic synthesis *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 31:3-13.
- Getoff, N., Scholes, G. y Weiss, J. (1960) Reduction of carbon dioxide in aqueous solutions under the influence of radiation *Tetrahedron Letters* 39:17-23.
- Gómez, A. y Pantoja, J. (2003) El origen de la vida desde un punto de vista geológico *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* LVI 1:56:86
- Haldane, J. (1928) The origin of life. *Rationalist Annual* 148:142-154.
- Hasselstrom, T. y Henry, M. (1956) New synthesis of oxalic acid *Science* 123:1038-1039.
- Hashizume, H. (2012) Role of clay minerals in chemical evolution and the origins of life. *INTECH Clay minerals in Nature*.
- Hazen, R. (2001) Origen Mineral de la vida *Investigación y Ciencia*, Junio, 48-55.
- Heller-Kallai, L., Ainzeshat, Z. y Miloslavski, I. (1984) The effect of varios clay minerals on the thermal decomposition os stearic acid under "bulk flow" conditions *Clay minerals* 19:779-788.

- Herschy, B., Whicher, A., Camprubi, E., Watson, C., Dartnell, L., Ward, J., Evans, J. y Lane, Nick. (2014) An origin-of-life reactor to simulate alkaline hydrothermal vents *Journal of Molecular Evolution* 79:213-227.
- Ingraham, J. e Ingraham, C. (2000) Introduction to Microbiology Wadsworth Publishing company, Second edition.
- Ito, M., Gupta, L., Masuda, H. y Kawahata, H. (2006) Thermal stability of amino acids in seafloor sediment in aqueous solution at high temperature *Organic Geochemistry* 37:177–188.
- Kadko, D. (1996) Radioisotopic studies of submarine hydrothermal vents *Reviews of Geophysics* 34:349-366.
- Knauth, L. (2005) Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: implications for the course of microbial evolution *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 219:53–69
- Kelley, D., Karson, J., Blackman, D., Früh-Green, G., Butterfield, D., Lilley, M., Olson, E., Schrenk, M., Roek, K., Lebonk, G., Rivizzigno, P. y el AT3-60 Shipboard Party (2001) An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N *Nature* 412:145-149.
- Kelley, D., Baross, J. y Delaney, J. (2002) Volcanoes, fluids, and life at mid-ocean ridge spreading centers. *Annual Review of Earth Planetary Sciences* 30:385-491.
- Kelley, D., Karson, J., Gretchen, L., Yoerger, T., Shank, T., Butterfield, D., Hayes, J., Matthew, O., E. Olson, Proskurowski, G., Jakuba, M., Al Bradley, Larson, B., Ludwig, K., Glickson, G., Buckman, K., Bradley, A., Brazelton, W., Roe, K., Elend, M., Delacour, A., Bernasconi, S., Lilley, M., Baross, J., Summons, R. y Sylva, S. (2005) A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field *Science* 307:1428-1434.
- Kelley, D., Früh-Green, G., Karson, J. y Ludwig, K. (2007) The Lost City Hydrothermal Field Revisited *Oceanography* 4:90-99.
- Kim, Y. (2002) Malonate metabolism: Biochemistry, molecular biology, physiology, and industrial application *Journal of Biochemistry and Molecular Biology* 35:443-451.

- Klitgord, K. y Mudie, J. (1974) The Galapagos Spreading Centre: A near-bottom geophysical Survey *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society* 38:563-586.
- Konn, C., Charlou, J., Donval, J., Holm, N., Dehairs, F. y Bouillon, S. (2009) Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents *Chemical Geology* 258:299-314.
- Lane, N. y Martin, W. (2012) The origin of membrane bioenergetics *Cell* 151:1406-1412.
- Lang, S., Früh-Green, G., Bernasconi, S., Liller, M., Proskurowski, G., Méhay, S. y Butterfield, D. (2012) Microbial utilization of abiogenic carbon and hydrogen in a serpentinite-hosted system *Geochimica et Cosmochimica acta* 92:82-99.
- Lazcano, A. y Miller, S. (1996) The Origin and Early Evolution of Life: Prebiotic Chemistry, the Pre-RNA World, and Time *Cell* 85:793-798.
- Marshall-Bowman, K., Ohara, S., Sverjensky, D., Hazen, R. y Cleaves, J. (2010) Catalytic peptide hydrolysis by mineral surface: implications for prebiotic chemistry *Geochimica et Cosmochimica acta* 74:5852-5861.
- Martin, W. y Russell, M. (2007) On the origin of biochemistry at an alkaline hydrothermal vent *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 362, 1887-1925
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D. y Russel, M. (2008) Hydrothermal vents and the origin of life *Nature Reviews, Microbiology* 6:805-814.
- McCollom, T. (2013) The influence of minerals on decomposition of the n-alkyl- α -amino acid norvaline under hydrothermal conditions *Geochimica et Cosmochimica acta* 104:330-357.
- Miller, S. (1953). A production of amino acids under possible primitive earth conditions *Science* 117:528-529.
- Miller, S. y Urey, H. (1959) Organic compounds synthesis on the primitive earth *Science* 130:245-25.

- Miller, S. y Schlesinger, G. (1983) The atmosphere of the primitive earth and the prebiotic synthesis of organic compounds *Advances in Space Research* 3:47-53.
- Miller, S. y Bada, J. (1988) Submarine hot springs and the origin of life *Nature* 334:609-611.
- Moldoveanu, S., Reynolds, R. (2009) Pyrolysis of organic molecules: applications to health and environmental Elsevier, Techniques and instrumentation in analytical chemistry, Winston-Salem Vol 28.
- Muller, A. y Schulze-Makuch, D. (2006) Thermal energy and the origin of life *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 36:177:189.
- Nebel, O., Rapp, R. y Yaxley, G. (2014) The role of detrital zircons in Hadean cristal research. *Lithos* 190–191:313–327.
- Negrón-Mendoza, A., Graff, R. y Ponnampereuma, C. (1980) gamma-irradiation of malic acid in a aqueous solutions *Origins of Life* 10:335-341
- Negrón-Mendoza, A. y Ponnampereuma, C. (1982) Role of succinic acid in chemical evolution *Origins of Life* 12:427-431.
- Negrón-Mendoza, A., Albarrán, G., Treviño, C. y Torres, J. (1988) Aplicaciones of radio and radiation chemistry to chemical evolution studies *Journal of Radioanalytical and nuclear Chemistry* 124:281-288.
- Negrón-Mendoza, A., Albarran, G. y Ramos-Bernal, S. (1993) Transformation of malonic acid adsorbed on a clay-mineral by gamma irradiation *Radiation Physics and Chemistry* 42:1003-1006.
- Negrón-Mendoza, A. y Ramos-Bernal, S. (1998) Radiolysis of carboxylic acids adsorbed in clay minerals *Radiation Physics and Chemistry* 52:395-399.
- Nelson, D. y Cox, M. (2005) Lehninger: Principles of Biochemistry fourth edition, Freeman and Company, New York.
- O'Donnell, J. y Sangster, D. (1970) Principles of Radiation Chemistry, Amsterdam, Edward Arnold.

- Okland, I., Huang, S., Dahle, H., Thoseth, H. y Pedersen, R. (2012) Low temperature alteration of serpentized ultramafic rock and implications for microbial life *Chemical Geology* 318-319:75-87.
- Oparin, A. (1928) El origen de la vida, ediciones de cultura popular, S.A., México, D.F.
- Page, N. (1968) Chemical differences among serpentine "polymorphs" *The American mineralogist* 53:201-215.
- Pierre Villars, Material Phases Data System (MPDS), CH-6354 Vitznau, Switzerland; SpringerMaterials; sd_1819018 (Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 2014), http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1819018.
- Pirajno, F. (2009) Hydrothermal Processes and mineral systems Springer Science Business Media B.V.
- Pizzarello, S. y Huang, Y. (2002) Molecular and isotopic analyses of Tagish Lake alkyl dicarboxylic acids *Meteoritics & Planetary science* 37:687-696.
- Proskurowski, G., Lilley, M., Seewald, J., Früh-Green, G., Olson, E., Lupton, J., Sylva, S. y Kelley, D. (2008) Abiogenic hydrocarbon production at Lost City Hydrothermal Field *Science* 319:604-607.
- Rauchfuss, H. y Mitchell, T. (2008) Chemical evolution and the Origin of life, Springer-Verlag Berlin.
- Rinaudo, C., Gastaldi, D. y Belluso, E. (2003) Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy *The Canadian Mineralogist* 41:883-890.
- Robert, F. y Chaussidon, M. (2006) A paleotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts *Nature* 443:969-972.
- Russell, M., Hall, A., Boyce, A. y Fallick, A. (2005) On hydrothermal convection systems and the emergence of life *Economic Geology* 100:419-438.

- Russell, M., Hall, J. y Martin, W. (2010) Serpentinization as a source of energy at the origin of life *Geobiology* 8:355-371.
- Shaw, G. (2008) Earth's atmosphere Hadean to early Proterozoic *Chemie der Erde-Geochemistry* 68:235–264.
- Shimoyama, A. y Shigematsu, R. (1994) Dicarboxylic acids in the Murchinson an Yamato-791198 carbonaceous chondrites *Chemistry letters* 23:523 -526.
- Shock, E. (1992) Origins of life and evolution of the biosphere *Kluwer Academic Publishers* 22:135-146
- Sleep, N., Bird, D., y Pope, E. (2011) Serpentinite and the dawn of life *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 366:2857-2869.
- Tarbuck, E., Lutgens, F. y Tasa, D. (2005) Ciencias de la Tierra: una introducción a la geología física. Octava edición. Pearson Educación.
- von Damm, K. (2001) Lost City found *Nature* 412:127-128.
- Wang, X., Ouyang, Z., Zhuo, S., Zhang, M., Zheng, G. y Wang, Y. (2014) Serpentinization, abiogenic organic compounds, and deep life *Science China: Earth Sciences* 57:878-887.
- Yamamoto S, Back R. (1985a) The photolysis and thermolysis of pyruvic acid in the gas phase *Canadian Journal of Chemistry*. 63:549–553.
- Yamamoto S, Back R. (1985b) The gas phase photochemistry of oxalic acid *Canadian Journal of Chemistry* 63:622–625.
- Zagórski, Z. (2003) Radiation chemistry and origins of life on earth *Radiation Physics and Chemistry* 66:329-334.

APÉNDICE

1.- Esterificación

Para poder analizar por cromatografía de gases y espectrometría de masa las muestras tratadas, se prepararon ésteres metílicos con el fin de hacer que los ácidos orgánicos presentes fueran más volátiles. Esto consiste en hacer reaccionar un alcohol con el respectivo ácido carboxílico (Figura 30), para hacerlos más volátiles.

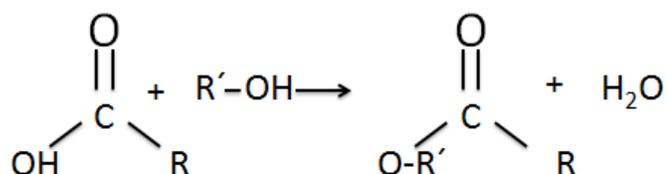


Figura 30.- Reacción de esterificación

Una vez tratada (irradiada/calentada) la disolución de ácido malónico, se coloca en un tubo de ensaye y se evapora hasta casi sequedad bajo corriente de aire, se agregan 3 mL de BF_3 . Se cierra el tubo con teflón y se deja en baño maría durante 20 minutos y se deja enfriar.

Se evapora el metanol hasta casi sequedad y se agregan 2 mL de tolueno y 1 mL de agua destilada y se extrae dos veces, hasta juntar 4 mL de tolueno. Finalmente, se pasa el tolueno por un embudo con Na_2SO_4 para secar y se evapora hasta casi sequedad.

Para identificar los productos de descomposición del ácido malónico durante la termólisis y la radiólisis, se determinaron los tiempos de retención de algunos ésteres estándar (Tabla 5).

Tabla 5.- Tiempos de retención de los estándares de los posibles ácidos formados.

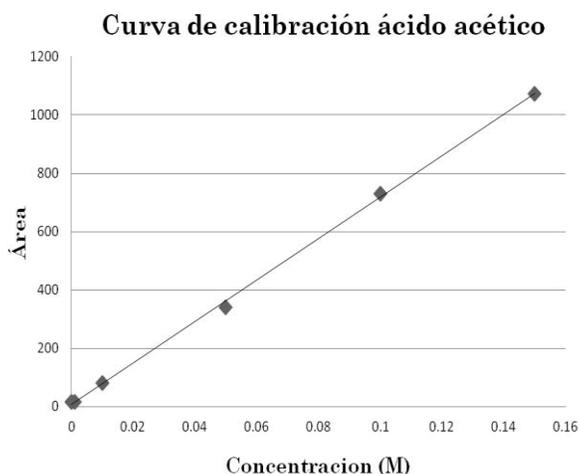
Éster metílico	Tiempo de retención promedio (t_R) min
Malonato	7.766
Succinato	11.166
Carboxisuccinico	13.58
Tricarballilico	19.15

2.- Curvas de calibración

Para cuantificar la descomposición del ácido malónico y la aparición de ácido acético por medio de cromatografía de gases, se elaboraron curvas de calibración (área vs. concentración) (Figura 31). Se realizaron a partir de la preparación del éster metílico (dimetil malonato) del ácido malónico y una disolución de ácido acético, en un intervalo de concentración de 1×10^{-5} a 1.5×10^{-1} M. Los resultados se obtuvieron por quintuplicado. Con estos valores se estimó, por el promedio, el tiempo de retención y el área.

La regresión lineal por mínimos cuadrados permitió calcular la ecuación de la recta para la curva del ácido acético, $Y=7102.4 x + 7.6796$ con un índice de correlación de 0.9992. Para el ácido malónico se obtuvo $Y=10868 x -14.673$ con un índice de correlación de 0.998.

a)



b)

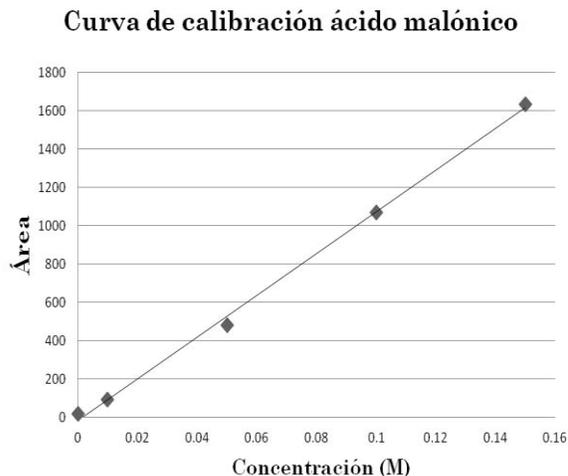


Figura 31.- Curvas de calibración de a) ácido acético y b) ácido malónico.

3.- Mineral

Para identificar el polimorfismo de la serpentinita utilizada, se realizó un análisis cualitativo de la muestra por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía IR.

El análisis por medio de espectroscopia IR se realizó con el Spectrumm 100 FT-IR spectrometer Perkin-Elmer (Figura 32). Los picos de absorción se compararon con los encontrados en <http://rruff.info> y Chukanov (2014) (Tabla 6).

Tabla 6.- Longitud de onda de los picos de absorción de la muestra de serpentinita.

Muestra problema y los encontrados en Chukanov (2014).

Muestra problema λ (cm^{-1}) Serpentinita complejo Acatlán.	Estándar λ (cm^{-1}) Depósito de cromo Saranovskoe, región Perm, Media Urales, Rusia.
3665	3660, 3570
955	1081, 981
666	640

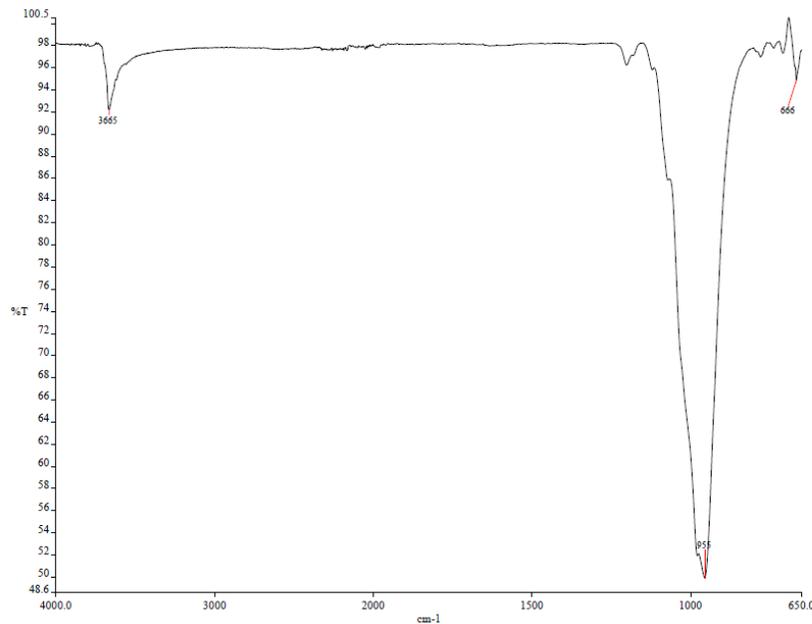


Figura 32.- Espectro de absorción IR del mineral problema.

Debido a que el espectro IR obtenido no permitió identificar completamente la muestra problema, se realizó la técnica de difracción de rayos X (DRX).

La muestra se molturó y homogeneizó mediante un mortero de ágata y se midió utilizando un portamuestras de aluminio (fracción no orientada).

La difracción de rayos X se realizó en el Instituto de Geología con un difractómetro Empyrean equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D, La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 5° a 70° en escaneo por pasos con un "step scan" de $0.002^\circ(2\text{ Theta})$ y un tiempo de integración de 20s por paso.

La identificación se realizó utilizando el software Highscore plus, utilizando la base de datos ICSD (International Crystal Structure database).

Se encontró que la serpentinita utilizada está dominada por el polimorfismo de la antigorita presentando dos politipos: 1T y 1M (Figura 33).

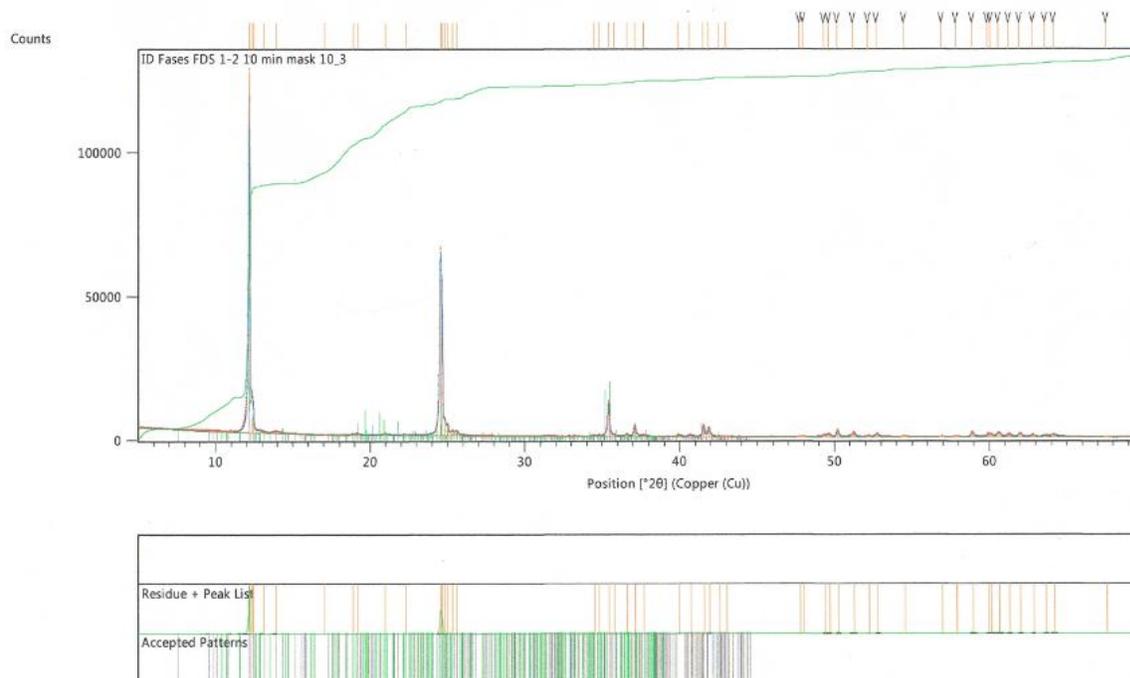


Figura 33.- Espectro de difracción de rayos X de la antigorita.

