



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

EVALUACIÓN DEL PAPEL DE LAS KOMATIITAS Y TONALITAS COMO
CONCENTRADORAS DE AMINOÁCIDOS Y SU RELEVANCIA EN QUÍMICA
PREBIÓTICA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:
BÍOL. ABIGAIL ELVIRA CRUZ HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS:
DRA. MARÍA COLÍN GARCÍA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por ser mi casa desde hace 10 años.

Al programa de posgrado en Ciencias de la Tierra de la UNAM por permitirme realizar los estudios de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de posgrado.

A la DGAPA-PAPIIT IA203217 por financiar los experimentos de este proyecto.

Al Instituto de Geología de la UNAM por su apoyo en la realización de esta tesis.

Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM por permitirme usar sus instalaciones en el laboratorio de Evolución Química.

A los revisores Dr. Fernando Ortega Gutiérrez, Dra. Alicia Negrón Mendoza, Dr. Mario Villalobos Peñalosa y Dr. Julio Valdivia Silva por tomarse el tiempo de leer este trabajo y por sus comentarios.

A los doctores Antoni Camprubí Cano, Dante Morán Zenteno, Fernando Ortega Gutiérrez y Luca Ferrari académicos del Instituto de Geología y del Centro de Geociencias (UNAM); y al Dr. Joaquín Proenza de la Universidad de Barcelona, gracias a todos por proporcionar los materiales geológicos para desarrollar la presente tesis.

A la doctora Teresa Pi Piug por su ayuda con la realización de los análisis de difracción de Rayos X y al técnico Carlos Linares López por su apoyo con los análisis de la microsonda electrónica.

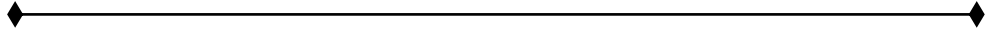
A la doctora María Colín García por dirigir este proyecto y apoyarme académica y personalmente en todo momento. Por ser la mejor asesora que cualquier estudiante pudiera tener.

A la técnica académico Claudia Camargo Raya por toda su ayuda en el laboratorio.

A los doctores Alicia Negrón y Alejandro Heredia por ser parte del comité tutorial de esta tesis.

A Claudio, Saúl, Lucy, Nelly, Ulises, Luisa y Melissa por su amistad, apoyo constante y hacer de mi estancia en el laboratorio la más divertida y agradable.

Para Felipe, Araceli, Luis, Julio, Perlita y Hugo
Gracias por su apoyo y convertirme en la persona que soy



Índice de tablas

Índice de figuras

Resumen

Capítulo 1. Introducción

- 1.1 Formación de las cortezas oceánica y continental
- 1.2 Komatiitas
- 1.3 Tonalitas
- 1.4 Evolución química y química prebiótica
- 1.5 Aminoácidos
- 1.6 Aminoácidos en química prebiótica
- 1.7 Mecanismos de concentración en ambientes prebióticos
 - 1.7.1. *Concentración por evaporación*
 - 1.7.2. *Concentración por congelamiento*
 - 1.7.3. *Aerosoles como concentradores*
 - 1.7.4. *Concentración en sistemas hidrotermales*
 - 1.7.5. *Concentración por sorción en minerales*
- 1.8 Justificación
- 1.9 Hipótesis
- 1.10 Objetivos

Capítulo 2. Procedimiento experimental

- 2.1 Caracterización de los materiales geológicos
 - 2.1.1. *Análisis petrográfico por laminas delgadas*
 - 2.1.2. *Análisis por difracción de rayos X*
- 2.2 Estimación del punto de carga cero (PZC) de los materiales geológicos
- 2.3 Determinación y cuantificación de aminoácidos libres
- 2.4 Experimentos de sorción
 - 2.4.1. *Efecto del pH*
 - 2.4.2. *Simulación de corteza oceánica*
 - 2.4.3. *Simulación de corteza continental*
 - 2.4.4. *Cinética de sorción*
 - 2.4.5. *Isotermas de adsorción*

Capítulo 3. Resultados y Discusión

- 3.1 Caracterización de los materiales geológicos
 - 3.1.1 *Komatiita*
 - 3.1.2 *Tonalita*
- 3.2 Estimación del Punto de Carga Cero (PZC)
- 3.3 Cuantificación de aminoácidos
- 3.4 Experimentos de sorción en simulación de corteza oceánica primigenia
 - 3.4.1 *pH ácido*
 - 3.4.2 *pH natural*
 - 3.4.3 *pH básico*
- 3.5 Efecto del pH en la sorción de aminoácidos
- 3.6 Efecto del pH en las superficies de los materiales geológicos
- 3.7 Experimentos de sorción en simulación de corteza continental primigenia
 - 3.7.1 *pH ácido*
 - 3.7.2 *pH natural*
 - 3.7.3 *pH básico*
- 3.8 Efecto del pH en la sorción de aminoácidos
- 3.9 Efecto del pH en las superficies de los materiales geológicos
- 3.10 Cinéticas de sorción
 - 3.10.1 *Cinéticas de sorción en komatiita*
 - 3.10.2 *Cinéticas de sorción en tonalita*
- 3.11 Isotermas de adsorción
 - 3.11.1 *Isotermas de sorción de Henry*
 - 3.11.2 *Isotermas de adsorción de Freundlich*
 - 3.11.3 *Isotermas de adsorción de Langmuir*
- 3.12 Los silicatos
- 3.13 Relevancia en química prebiótica

Capítulo 4. Conclusiones

- 4.1 Perspectivas

Referencias

Anexos

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Minerales (silicatos) que cristalizaron a partir del océano de magma.

Tabla 2. Materiales geológicos y aminoácidos utilizados en la simulación de corteza oceánica primigenia.

Tabla 3. Materiales geológicos y aminoácidos usados en la simulación de corteza continental primigenia.

Tabla 4. Composición química promedio representativa de los tres minerales más abundantes en la komatiita, olivino, piroxeno y plagioclasa.

Tabla 5. Composición química representativa de olivino en komatiitas de las Islas Gorgona, Colombia.

Tabla 6. Composición química representativa de clinopiroxeno obtenida en komatiitas de las Islas Gorgona, Colombia.

Tabla 7. Fases minerales encontradas y porcentaje semi-cuantitativo de cada una para la komatiita.

Tabla 8. Fases minerales encontradas y porcentaje semi-cuantitativo de cada una para la tonalita.

Tabla 9. Resultados obtenidos de la estimación del pH al cual la carga en superficie de los materiales es cero (pH_{PCZ}).

Tabla 10. Coeficiente de correlación lineal R^2 obtenido para cada curva de calibración.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fotografía de una komatiita obtenida de las Islas Gorgonas, Colombia.

Figura 2. Fotografía de una tonalita obtenida de San Luis Potosí, México.

Figura 3. Estructura general de un aminoácido.

Figura 4. Estructuras químicas de los aminoácidos que poseen un grupo R ionizable.

Figura 5. Estructuras químicas de los aminoácidos que poseen grupo R no ionizable.

Figura 6. Reacción de polimerización entre dos aminoácidos.

Figura 7. Esquema de charcas o pequeñas lagunas originadas posiblemente por mareas.

Figura 8. Esquema de hielo marino y su posible funcionamiento como reactor.

Figura 9. Modelos de partículas en aerosol que pudieron haberse formado por el estallido de burbujas en la superficie del mar.

Figura 10. Esquema de los sistemas hidrotermales donde se muestra el gradiente térmico y los poros localizados en el sedimento.

Figura 11. Esquema del procedimiento realizado para la derivatizar los aminoácidos usando el reactivo de ninhidrina.

Figura 12. Espectro de adsorción de 800 a 200 nm de los derivados de los aminoácidos empleando el reactivo de ninhidrina.

Figura 13. Esquema del diseño de los experimentos de sorción de los cinco aminoácidos y los materiales geológicos usados en el proyecto.

Figura 14. Curvas de calibración obtenidas mediante el análisis por derivatización usando el reactivo de ninhidrina.

Figura 15. Gráfico del porcentaje de sorción de cada aminoácido en cada uno de los materiales geológicos usados, el pH fue modificado con una solución amortiguadora (pH=5).

Figura 16. Gráfico donde se muestra el porcentaje de sorción de cada aminoácido al pH natural de la disolución.

Figura 17. Gráfico del porcentaje de sorción de cada aminoácido sorbido en cada material geológico a pH 11.

Figura 18. Diagrama de todos los experimentos de sorción para la simulación de corteza oceánica.

Figura 19. Porcentajes de sorción de la glicina en cada material geológico empleado.

Figura 20. Porcentajes de sorción de la lisina en cada material geológico empleado.

Figura 21. Porcentajes de sorción de la histidina en cada material geológico empleado.

Figura 22. Porcentajes de sorción de la arginina en cada material geológico empleado.

Figura 23. Porcentajes de sorción del ácido aspártico en cada material geológico empleado.

Figura 24. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción de cada aminoácido en olivino.

Figura 25. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción de cada aminoácido en piroxeno.

Figura 26. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción de cada aminoácido en plagioclasa.

Figura 27. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción de cada aminoácido en la komatiita.

Figura 28. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción de cada aminoácido en la mezcla de olivino, piroxeno y plagioclasa.

Figura 29. Gráfico del porcentaje de sorción de cada aminoácido sorbido en cada material geológico usado a pH 5 modificado con una solución amortiguadora.

Figura 30. Gráfico del porcentaje de sorción de cada aminoácido sorbido en cada material geológico usado a pH natural de cada una de las disoluciones.

Figura 31. Gráfico del porcentaje de sorción de cada aminoácido sorbido en cada material geológico a pH básico (11).

Figura 32. Gráfico de todos los experimentos de sorción realizados para la simulación de corteza continental.

Figura 33. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción para glicina.

Figura 34. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción para lisina.

Figura 35. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción para histidina.

Figura 36. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción para arginina.

Figura 37. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción para ácido aspártico.

Figura 38. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción en plagioclasa.

Figura 39. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción en cuarzo.

Figura 40. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción en tonalita.

Figura 41. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción en la mezcla de plagioclasa y cuarzo.

Figura 42. Gráficos de las cinéticas de sorción de cada uno de los aminoácidos en komatiita.

Figura 43. Gráfico de las cinéticas de sorción de cada uno de los aminoácidos en tonalita.

Figura 44. Isotherma de adsorción de Henry para el sistema komatiita-arginina.

Figura 45. Isotherma de adsorción de Henry para el sistema tonalita-ácido aspártico.

Figura 46. Isotherma de adsorción de Langmuir para el sistema komatiita-arginina.

Figura 47. Isotherma de adsorción de Langmuir para el sistema tonalita-ácido aspártico.

Figura 48. Isotherma de adsorción de Freundlich para el sistema komatiita-arginina.

Figura 49. Isotherma de adsorción de Freundlich para el sistema tonalita-ácido aspártico.

RESUMEN

La Evolución Química se define como el periodo de tiempo en la historia de la Tierra en el que se formaron las moléculas orgánicas necesarias que formaran parte de todos los componentes en los seres vivos. En este periodo de tiempo las condiciones presentes en todas las esferas que componen el sistema eran muy distintas a las actuales y se ha encontrado evidencia de estos cambios, ejemplo de tales hallazgos que parecen detenidos en de tiempo son las komatiitas, las tonalitas, los circones de Jack Hill, entre otros.

Por otro lado, la química prebiótica es el estudio experimental de la síntesis de compuestos orgánicos en condiciones similares a las que se encontraban en la Tierra Primitiva. En esta área de investigación se ha propuesto que los minerales pudieron contribuir significativamente al aumento de complejidad del material orgánico presente, debido a que muchas superficies son capaces de interaccionar con moléculas orgánicas. Esta interacción llamada sorción, consiste en la atracción de la molécula orgánica a la superficie sólida que corresponde al mineral. La atracción ente estos dos puede darse por diferencias de carga o por verdaderos enlaces. Sin embargo, hasta la fecha no se han realizado experimentos en los que se utilicen superficies altamente complejas como las rocas que formaron parte de las primeras cortezas, las komatiitas (constituyentes de la primera corteza oceánica) y las tonalitas (formadoras de la corteza continental).

El objetivo de este proyecto fue estudiar la sorción de diferentes aminoácidos en rocas de composición análoga a la de rocas antiguas como las komatiitas y las tonalitas. Se realizaron experimentos de sorción de cinco aminoácidos (glicina, L-lisina, L-histidina, L-arginina, L-ácido aspártico) en ocho sistemas distintos (olivino, piroxeno, plagioclasa, komatiita, dos mezclas de minerales diferentes, cuarzo y tonalita), usando tres valores de pH diferentes, todos con la finalidad de simular el posible contacto entre moléculas orgánicas y las primeras cortezas en las etapas tempranas de la Tierra. Así, se buscaba determinar el potencial de estas superficies como posibles concentradoras de compuestos orgánicos importantes para la vida.

Los resultados muestran que las rocas son capaces de concentrar moléculas orgánicas empleadas. En el caso de la komatiita al pH natural de las disoluciones se observó como el mejor

escenario para la sorción de todos los aminoácidos. En el caso de la tonalita la sorción al pH natural y a pH básico fueron casos en los que se obtuvieron mejores resultados.

El porcentaje de sorción de los aminoácidos difiere entre cada sistema. Además, se obtuvieron valores distintos del porcentaje de sorción al hacer los cambios de pH. Por lo que muy probablemente la sorción se deba a diferencias de carga en los minerales y rocas con respecto a los aminoácidos en disolución acuosa.

Este trabajo representó una primera aproximación a las simulaciones de Tierra primitiva usando rocas que pudieron haber estado presentes en muchos ambientes en el periodo de química prebiótica.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Formación de las cortezas oceánica y continental

Luego de su formación, la Tierra se encontraba en las más hostiles condiciones posibles: no contaba con la presencia de agua líquida, tampoco existían continentes, la temperatura en superficie era muy elevada, etc. No obstante, no permanecería así para siempre, hace 4.5 Ga aproximadamente ocurrió un evento en su historia que marcó el término de la acreción del planeta. Este evento fue la formación de su único satélite, la Luna (Ryder, 2002), el cual aceleró la diferenciación de sus constituyentes en dos capas; por lo tanto, este punto es tomado como el límite más antiguo en el cual la Tierra ya se encontraba diferenciada y, consecuentemente, se puede decir que en esta edad comienza el periodo llamado Eón Hadeano (Valdivia-Silva et al., 2011).

Las dos capas diferenciadas, mencionadas anteriormente, fueron el manto y el núcleo terrestre. Este fenómeno fue gobernado principalmente por diferencias entre la densidad de los materiales formadores del planeta. Las fases metálicas fueron atraídas por gravedad hacia el centro y las fases de silicatos¹ fundidos, que eran menos densas, quedaron rodeando el núcleo metálico líquido, compuesto de hierro (Fe) y níquel (Ni). En este periodo de tiempo, la Tierra se encontraba extremadamente caliente, con temperaturas entre 3,000 y 5,000 K. La alta temperatura existente se debió a la liberación de la energía gravitacional originada durante la acreción del planeta, y a la energía desprendida del propio fenómeno de diferenciación núcleo/manto. Además, existía una tercera fuente importante, la energía proveniente del decaimiento de isótopos radiactivos como ²⁶Al, ²⁶Mg, ⁶⁰Fe, ⁶⁰Ni, etc., cuya abundancia era mayor a la actual. Como resultado, el planeta se encontraba cubierto completamente por un océano de roca fundida: el magma; este magma estaba compuesto principalmente de silicatos deshidratados como perovskitas, olivino, granate y piroxenos fundidos (Gargaud et al., 2013).

Posteriormente, la temperatura del planeta fue descendiendo lentamente y hace 4.4 Ga aproximadamente, como resultado de este proceso de enfriamiento, la roca fundida comenzó a cristalizar dando origen a minerales ricos en hierro, magnesio y calcio, como los que se muestran en la Tabla 1.

¹Los silicatos son el grupo más común de los minerales, contienen un átomo de silicio (Si) enlazado covalentemente a cuatro oxígenos formando el bloque de construcción básico de este grupo, el tetraedro de sílice (SiO₄) (Tarbuck et al, 2005).

Los minerales poseían una densidad mayor comparada con el medio donde se encontraban, lo que causó que conforme se formaban se almacenaran en el fondo. Posteriormente, los minerales anhidros cristalizados como el olivino y el piroxeno entraron en contacto con agua que pudo haber estado presente en forma de vapor o líquido (formando la hidrosfera) y se dio paso a la formación de nuevos minerales hidratados, producto de la alteración de los originales. Evidencia de que ya se encontraba agua disponible para este tipo de reacciones a los 4.4 Ga aproximadamente son los circones ($ZrSiO_4$) de Jack Hills que han sido ubicados como los fragmentos más antiguos de la corteza terrestre y los únicos materiales preservados con información de la Tierra en su etapa temprana (Menneken et al., 2007). Los minerales hidratados, como el talco y la serpentina, poseían una densidad menor respecto a los otros, por lo que se encontraban flotando en la superficie de aquel magma formando una capa costrosa llamada corteza. A diferencia de la corteza lunar que posee una composición anortosítica¹ en la Tierra se formó una corteza de naturaleza ultramáfica², ya que en primer lugar del océano de magma se cristalizaron olivino, piroxeno y granate. Esta primera corteza es la corteza oceánica. La cantidad de plagioclasa que se cristalizó después de estos minerales debió ser tan pequeña que nunca se logró constituir una corteza de naturaleza parecida a la de la Luna (Gargaud et al., 2013; Valdivia-Silva et al., 2011).

Por lo tanto, la diferenciación del océano de magma se dio en dos fases. La primera a partir de la precipitación de olivino, piroxeno y granate que se encontraba en el fondo (corteza oceánica); y la segunda que correspondía a una capa superficial de los materiales restantes más ligeros que solidificaron después, dando origen a rocas de tipo peridotitas pobres en olivino y granate. Secundariamente, se formaron islas de los materiales menos densos y también se originaron zonas de subducción donde estas masas se hundían, posteriormente se fundían y los componentes más ligeros nuevamente ascendían, cuando éstos solidificaban se formaban nuevos arcos de islas enriquecidos en sílice.

Adicionalmente, ocurrían colisiones entre conjuntos de islas dando lugar a núcleos continentales que se agrandaron por acreción, formando así la primera corteza continental (Levin

¹La anortosita es una roca formada casi enteramente por plagioclasas que pueden ser del tipo oligoclasa, andesita, labradorita, o bytownita. Estas rocas se encuentran frecuentemente en áreas de escudos precámbricos (Oxford-Computense, 2000).

²Máfico es el adjetivo utilizado para describir un silicato o roca que posee abundante magnesio y hierro en su composición. Deriva de la contracción de “magnesio” y “férico”. Los minerales y rocas máficos suelen tener colores oscuros y densidades altas. También se puede llamar básicas a los silicatos y rocas ricas máficas (Tarbuck et al, 2005).

y King Jr, 2016; Monroe y Wicander, 2011).

Tabla 1. Minerales (silicatos) que muy probablemente cristalizaran del océano de magma

| <i>Mineral</i> | <i>Fórmula</i> | <i>Densidad</i> |
|----------------------|------------------------------|-----------------|
| <i>Olivino</i> | $(Mg,Fe)_2SiO_4$ | 3.32 |
| <i>Ortopiroxeno</i> | $(Mg,Fe)Si_2O_6$ | 3.55 |
| <i>Clinopiroxeno</i> | $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ | 3.4 |
| <i>Granate</i> | $Mg(Fe^{3+}, Al)_2(SiO_4)_3$ | 3.9 |
| <i>Plagioclasa</i> | $CaAl_2Si_2O_8$ | 2.65 |
| <i>Talco</i> | $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ | 2.7 |
| <i>Serpentina</i> | $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ | 2.54 |

(Tomada de Gargaud et al., 2013).

1.2. Komatiitas

La corteza oceánica primordial que se formó muy probablemente tuvo una composición extremadamente similar a las rocas llamadas komatiitas (Fig. 1), nombradas por la localidad cercana al río Komati (Sudáfrica). Las komatiitas fueron descubiertas en 1969 en el Greenstone Belt de Barberton Mountain en Sudáfrica (Nna-Mvondo y Martinez-Frias, 2007; Ronald, 2013). Estas rocas están petrológicamente definidas como rocas volcánicas ultramáficas ígneas extrusivas cuyo contenido de MgO es superior al 18% (Nna-Mvondo y Martinez-Frias, 2007). La rocas ígneas en general se forman debido a la cristalización de silicatos fundidos (magma) que son formados en el interior de la corteza y el manto superior terrestre (De la Vega, 2002). Las komatiitas especialmente provienen de magma que asciende del piso oceánico a temperaturas de 1400-1700 °C, este magma entra inmediatamente en contacto con agua del fondo marino que se encuentra a una temperatura de 2 °C. El choque térmico ocasiona que cristalicen los minerales en una textura llamada spinifex, ésta se caracteriza por la presencia de largos cristales de olivino o piroxeno (Arndt y Leshner, 2004).

Las komatiitas más conservadas y antiguas son las del complejo de Barberton que se encuentran datadas en 3.5 Ga, sin embargo, existen otras más recientes cuya edad corresponde a 88 Ma que fueron encontradas en las Islas Gorgonas, Colombia (Meunier et al., 2010). Además de que las komatiitas son extremadamente antiguas indican que la composición del manto era distinta a la actual (Huppert et al., 1984).



Figura 1. Fotografía de una komatiita obtenida de las Islas Gorgonas.

1.3. Tonalitas

Durante el Arqueano se originó la corteza continental, evidencia de esto se encuentra en el gneiss de Acasta datado en 4 Ga y ubicado en el noreste de Canadá. El gneiss de Acasta consiste en una intrusión de tonalita, trondjemita y granodiorita (TTG), rocas conocidas comúnmente como granitoides. La tonalita (Fig. 2) presenta abundante calcio y plagioclasas ricas en sodio y cuarzo, además los granitoides pueden contener fragmentos de rocas máficas y ultramáficas provenientes de la corteza oceánica (Ronald, 2013).

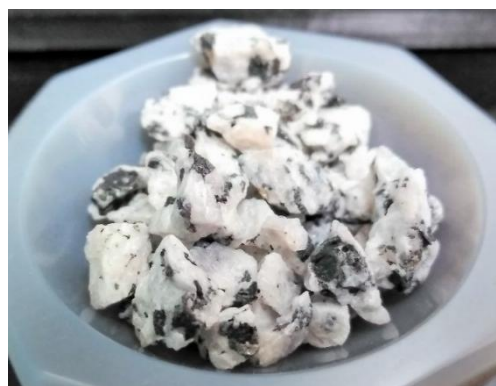


Figura 2. Fotografía de una tonalita obtenida de San Luis Potosí.

1.4. Evolución química y química prebiótica

La evolución química representa el periodo de la Tierra temprana, en el que a partir de materia inorgánica presente surgieron moléculas orgánicas importantes y necesarias para posteriormente formar compuestos más complejos y biomoléculas (Calvin, 1964). A la búsqueda experimental de los pasos químicos mediante los cuales se formaron estos bloques elementales de los seres vivos se le llama química prebiótica (Bruylants et al., 2011). Es decir, en la química prebiótica se busca elaborar modelos en el laboratorio que simulen las posibles condiciones presentes en la Tierra primitiva basándose en información obtenida por astrónomos, geólogos, paleontólogos, biólogos, etc., para lograr emular y estudiar escenarios plausibles (Negrón-Mendoza y Ramos-Bernal, 2000).

Dentro de estas simulaciones se han incorporado elementos que son absolutamente necesarios para la síntesis de compuestos orgánicos sencillos con importancia biológica (i.e. azúcares, bases nitrogenadas, ácidos carboxílicos y aminoácidos, entre otros). Estos elementos clave son: agua en estado líquido, materia prima para la formación de las moléculas orgánicas (átomos de C, H, O y N) y una fuente de energía capaz de promover reacciones químicas.

Los océanos representan uno de los principales ambientes en los que pudo ocurrir la evolución química ya que en ellos se logran formar y almacenar compuestos orgánicos como aminoácidos y azúcares. Además, en estos sitios, se podrían haber favorecido la protección de los compuestos orgánicos contra la radiación ultravioleta por acción de las capas de agua; del mismo modo, las moléculas podrían haber sido sorbidas por partículas minerales provenientes de lodos y arcillas, por ejemplo, y ser acarreados a otros cuerpos de agua como lagos y mares. Por lo tanto, el océano provee un medio de transporte de los compuestos orgánicos, además de que en estos ambientes se pudieron mezclar distintos compuestos orgánicos, que eventualmente se pudieron haber formado en diferentes puntos de la superficie de la Tierra primitiva (Lemmon, 1970).

1.5. Aminoácidos

Antes de que la vida existiera tuvieron que haberse formado los bloques constructores de la misma (Kobayashi et al., 2001); es decir las macromoléculas que conforman a todos los seres vivientes: carbohidratos, lípidos, ácidos nucleicos y proteínas. Estas últimas, las proteínas se conforman a partir de una colección de aminoácidos que son sus monómeros constituyentes. Las proteínas juegan un papel muy importante en los seres vivos ya que realizan funciones cruciales

en todos o casi todos los procesos biológicos. Algunas de estas funciones comprenden catalizar reacciones, transportar otras moléculas, servir de apoyo mecánico, protección inmunológica, transmitir impulsos nerviosos, etc. (Berg et al., 2007).

Los aminoácidos tienen una estructura química generalizada (Fig. 3), formada por cuatro grupos diferentes, un grupo carboxilo libre, un grupo amino, un átomo de hidrógeno y una cadena lateral o grupo R, que puede tener naturaleza distinta para cada uno. Estos cuatro grupos se encuentran unidos al mismo átomo de carbono, llamado carbono alfa (α), el grupo amino es primario por lo que no tiene sustituyentes (a excepción de la prolina). Debido a que en todos los aminoácidos excepto en la glicina el carbono alfa tiene todos los sustituyentes diferentes, este carbono tiene la propiedad de ser asimétrico y un centro quiral, por lo que pueden existir dos formas isoméricas de los aminoácidos, la forma D y la forma L. Sin embargo, todos los aminoácidos que son capaces de conformar a las proteínas respetan la configuración L (Díaz y Pena, 1988; Sadava y Purves, 2009).

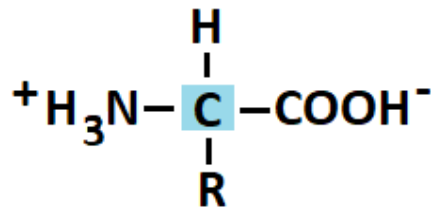


Figura 3. Estructura general de un aminoácido. El carbono alfa se encuentra marcado en azul.

Existen en la naturaleza 20 aminoácidos que son capaces de formar proteínas, cada uno tiene diferentes propiedades químicas dependiendo del grupo R que posean y se pueden agrupar en familias según su polaridad o propiedades ácido-base (Fig. 4). Los aminoácidos son sustancias anfotéricas, es decir pueden actuar como ácido o como base cuando hay variaciones en el pH del medio donde se encuentren. Si el grupo R puede ionizarse y actuar como una base de Brønsted para formar un grupo R con carga positiva se dice que es básico; si funciona como un ácido de Brønsted y forma un grupo R con carga negativa el aminoácido es ácido. También puede no presentar carga por lo tanto el grupo R es neutro (Fig. 5) (Melo et al., 2007).

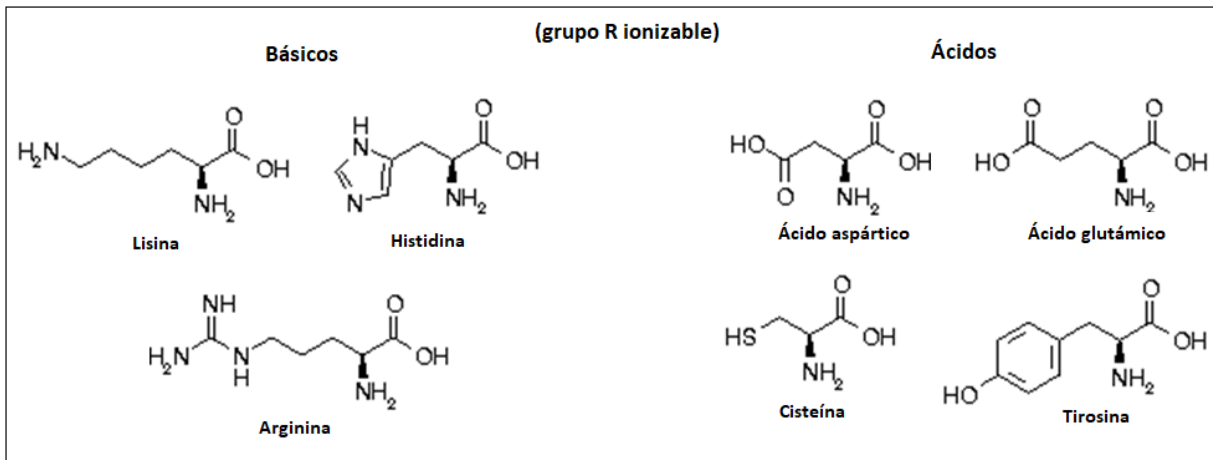


Figura 4. Estructuras químicas de los aminoácidos que poseen un grupo R ionizable. Estos se pueden comportar como ácido o base. Los aminoácidos lisina, histidina y arginina son básicos; mientras que los ácidos aspártico y glutámico son ácidos.

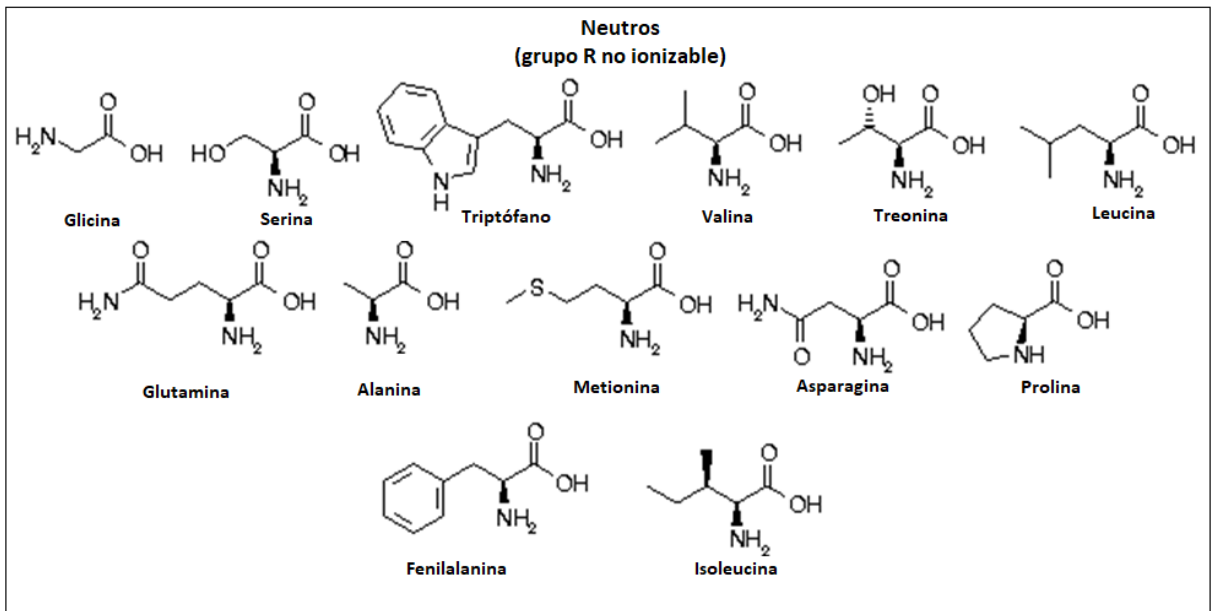


Figura 5. Estructuras químicas de los aminoácidos que poseen un grupo R no ionizable.

La polimerización, que es la reacción necesaria para formar proteínas se lleva a cabo mediante la formación de un enlace covalente llamado enlace peptídico, que se da entre el grupo carboxilo de un aminoácido y el amino de otro (Fig. 6).

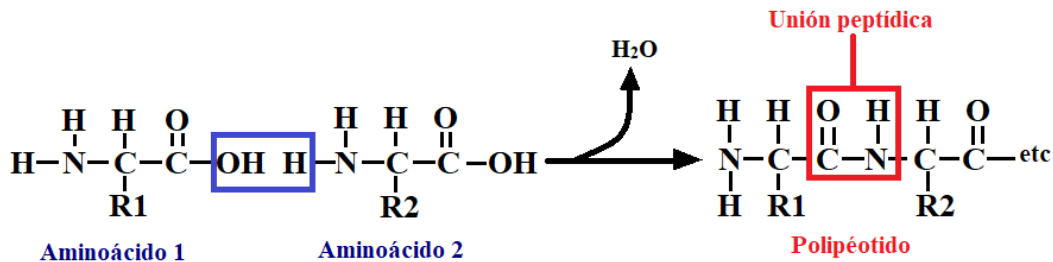


Figura 6. Reacción de polimerización entre dos aminoácidos. Este enlace se lleva a cabo entre el grupo carboxilo del aminoácido uno y el grupo amino del aminoácido dos, así se va formando una cadena de aminoácidos. Se pierde una molécula de agua por cada enlace peptídico que se forma (adaptado de <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx>).

1.6. Aminoácidos en química prebiótica

El estudio de la formación y polimerización de los aminoácidos es muy relevante y ha sido objeto de muchos estudios en el campo de la química prebiótica. Primeramente, existen dos vertientes que actualmente se discuten acerca de la formación de los aminoácidos en la Tierra primitiva: la formación endógena y la exógena. Por un lado, la generación endógena sugiere que los aminoácidos se sintetizaron a partir de los materiales presentes en la atmósfera, corteza y océano de la Tierra empleando una fuente de energía como relámpagos, calor (proveniente del vulcanismo) u otra existente en estos ambientes. Por otra parte, se ha sugerido también que existe la posibilidad de que los aminoácidos se formaran fuera de la Tierra en el medio interplanetario, interestelar u otros cuerpos como meteoritas o cometas y que fueran traídos a la superficie terrestre por medio del choque de estos últimos cuerpos (Zaia et al., 2008).

La síntesis abiótica de estos biomoléculas ha sido objeto de mucha investigación previa, ya que numerosos autores se han dedicado a la síntesis prebiótica de aminoácidos en diferentes condiciones simulando la Tierra prebiótica. Se ha reportado la síntesis de distintos aminoácidos a partir de una mezcla de compuestos simples como el metano, el amoníaco, el hidrógeno y agua expuestos a descargas eléctricas (Miller, 1953). Los aminoácidos como la asparagina y el ácido aspártico han sido sintetizados a partir del cianoacetileno en presencia de NH_3 y HCN (Sanchez et al., 1966).

Si bien entender el origen de los aminoácidos es una pregunta muy relevante, existen otras que resultan trascendentales. Uno de los problemas más discutidos en el campo de la química

prebiótica es ¿cómo estas moléculas pudieron haber alcanzado una concentración suficiente para reaccionar y originar las moléculas importantes para la formación de macromoléculas biológicas? y ¿cómo podrían haber tenido acceso a una fuente de energía para su activación?

Uno de los escenarios propuestos refiere que el medio en el que se encontraban, las moléculas, es decir el océano, la concentración de compuestos de carbono era muy baja; se ha estimado de ~130 mM (Brack, 2007). Por otro lado, las primeras moléculas debieron estar constantemente expuestas a fuentes de energía, que además de promover reacciones de síntesis también eran capaces de descomponerlas. Por lo tanto, debió ser vital la presencia de mecanismos de concentración e incluso de protección, para lograr que este material orgánico formara compuestos orgánicos más complejos en el escenario de la Tierra primitiva (Hazen y Sverjensky, 2010).

Los mecanismos de concentración consisten en procesos físicos y químicos que cuando ocurren, incrementan la probabilidad de que sucedan reacciones químicas, facilitando la polimerización heterogénea y la formación de biopolímeros (Stüeken et al., 2013). Una de las dificultades para la formación de moléculas más complejas y grandes es que el agua está siempre presente en los modelos que han sido propuestos y se necesitan altas concentraciones de moléculas reaccionando para formar productos (Budin y Szostak, 2010).

A continuación, se hace mención de algunos mecanismos de concentración, que se piensa pidieron estar presentes en distintos ambientes prebióticos.

1.7. Mecanismos de concentración en ambientes prebióticos

1.7.1. Concentración por evaporación

Este proceso prebiótico es considerado el mecanismo de concentración más eficiente y mayormente disponible en la superficie de la Tierra temprana (Nelson et al., 2001). La presencia de mareas podría haber formado charcas o pequeñas lagunas (Fig. 7), en ellas se encontraban presentes moléculas disueltas, en este caso estamos hablando de un modelo similar al de la sopa prebiótica, propuesto por Oparin. Una modificación a este modelo es la idea de que, con el calor generado por el Sol, el agua pudo evaporarse de las charcas y al siguiente día éstas nuevamente podrían haberse llenado de agua. Este ciclo de hidratación-deshidratación podría haber propiciado la formación de muchas moléculas y la entrada periódica de energía (proveniente de

descargas eléctricas, impactos, desintegración radiactiva o de radiación ultravioleta) facilitando la activación y polimerización de monómeros orgánicos (Zaia, 2003; Stüeken et al., 2013).

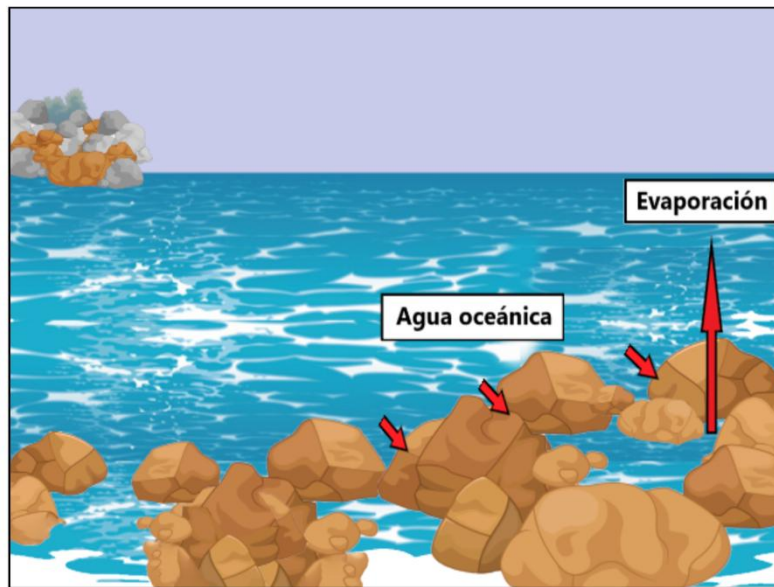


Figura 7. Esquema de charcas o pequeñas lagunas originadas posiblemente por las mareas. Se muestra el proceso de evaporación originado por calentamiento y la recarga de los cuerpos, mediante el aporte de agua oceánica (adaptada de Stüeken et al., 2013).

Adicionalmente, la evaporación de agua de mar pudo haber causado la precipitación de evaporitas que contuvieran halita, carbonatos y posiblemente yeso. Esto pudo ocurrir debido a que la salinidad inicial del océano debió ser entre 1.2 a 2 veces la actual, y permaneció alta durante el Arqueano por la ausencia de cratones, necesarios para secuestrar grandes cantidades de halita (NaCl) y/o salmueras (Knauth, 2005). Estos minerales precipitados tal vez funcionaron como un conjunto de superficies catalíticas o concentradores de las moléculas (Stüeken et al., 2013).

1.7.2. Concentración por congelamiento

Algunos autores (Budin y Szostak, 2010) sugieren que un cambio de fase, de líquido a sólido, es una forma de concentración simple y efectiva ya que los solutos se concentran en una capa delgada de solución eutéctica. De hecho, la concentración de sustancias en disoluciones acuosas por congelamiento ha sido muy discutido en el contexto prebiótico (Stribling y Miller, 1991).

Las propiedades estáticas y dinámicas del hielo marino pudieron ser importantes para las reacciones prebióticas en la Tierra temprana ya que pudo representar un reactor a microescala.

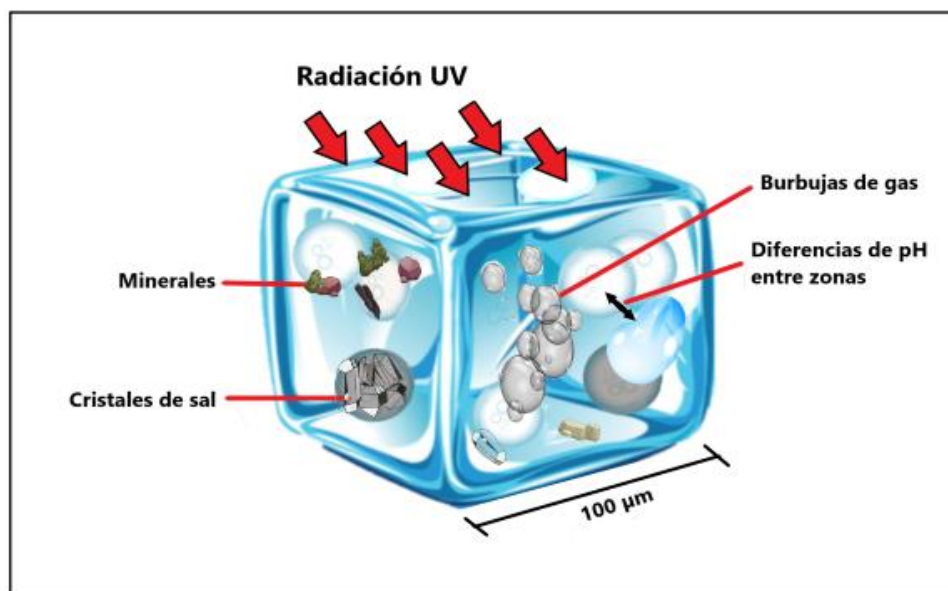


Figura 8. Esquema de hielo marino y su posible funcionamiento como reactor. En la figura se muestra que en estos ambientes se conjuntaron variables (presencia de minerales, gas, zonas con valores distintos de pH) y que estaban sometidos a la acción de energía lo que pudo haber favorecido la concentración de moléculas orgánicas (adaptada de Trinks et al., 2005).

En el hielo marino se pudieron haber encontrado tres fases: cristales de hielo sin sal, burbujas de gas y las sales cristalizadas (Fig. 8). Además, dentro del hielo, dada su heterogeneidad, se pudieron haber presentado gradientes de temperatura, de pH y de potenciales eléctricos, así como transporte e intercambio de energía por el congelamiento-descongelamiento y la cristalización-disolución. En la superficie del hielo otras fuentes de energía pudieron presentarse, actuando como catalizadores, una de estas fuentes pudo ser la radiación ultravioleta, esta energía podría haber promovido reacciones y las superficies haber actuado como catalizadores (Trinks et al., 2005). Todas estas características hacen del hielo marino un mecanismo no sólo de concentración, sino también un sitio de reacción muy interesante.

1.7.3. Aerosoles como concentradores

Se ha observado que las partículas en aerosol tienden a formar una estructura de micela invertida (Fig. 9) donde los surfactantes tienen una cabeza polar que esta insertada en un centro

acuoso, mientras que las colas hidrofóbicas de los hidrocarburos están expuestas a la atmósfera (Dobson et al., 2000).

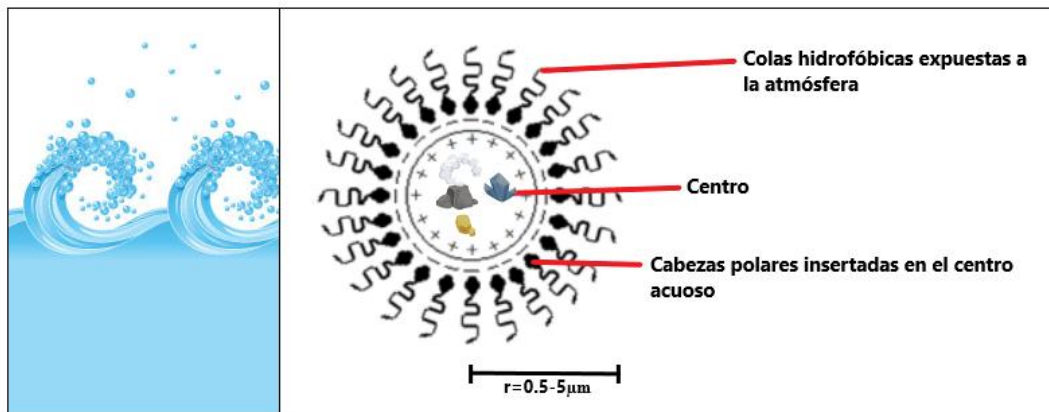


Figura 9. Modelos de partículas en aerosol que pudieron haberse formado por el estallido de burbujas en la superficie del mar. El núcleo pudo contener disoluciones de moléculas orgánicas sencillas y partículas minerales (adaptada de Dobson et al., 2000).

Esta observación ha llevado a considerar que grandes cantidades de partículas en aerosol presentes en la atmósfera primitiva pudieron ser capaces de proporcionar un entorno para la concentración de moléculas prebióticas. Además, pudieron ser sitios para que las moléculas sufrieran transformaciones químicas, a través de condiciones fluctuantes de humedad, temperatura, luz solar, entre otras. Este posible escenario se propuso de manera reciente y aunque no existe evidencia experimental todavía, este mecanismo de concentración se sustenta en las propiedades fisicoquímicas de los aerosoles actuales. Se han realizado mediciones en tiempo real que muestran que las moléculas orgánicas pueden representar hasta el 50% de la masa superficial de las partículas en aerosol y se han detectado 45 elementos en altitudes de hasta 19 km.

En el contexto prebiótico el hecho de que los aerosoles se formen por el estallido de burbujas en la superficie del mar indica que la producción de aerosoles marinos fue también posible en la Tierra temprana y su formación pudo haberse incrementado con los bombardeos de meteoritos en el océano. Estas partículas de aerosoles pudieron ser transportadas por las corrientes de viento llevando material orgánico a otros ambientes prebióticos, al hacerlo podrían haber favorecido la exposición de esas moléculas a diferentes fuentes de energía y a los cambios en la atmósfera que las harían reaccionar. Por ejemplo, la deshidratación necesaria para la formación de un enlace peptídico se conseguiría más fácilmente en un aerosol (Dobson et al., 2000; Donaldson et al., 2004).

1.7.4. Concentración en sistemas hidrotermales

Después de que los manantiales hidrotermales submarinos fueran descubiertos representaron un gran interés para los estudios sobre el origen de la vida. En estos ambientes el agua de mar entra por el sedimento, es calentada por el magma y posteriormente expulsada por los respiraderos a una temperatura de 350 °C (o más) si se trata de chimeneas negras o “black smokers” o temperaturas entre 40 y 75 °C si son chimeneas blancas o “white smokers” (Fig. 10) (Jannasch y Mottl, 1985). Mientras el agua es expulsada se va combinando con el agua de mar y avanza hacia la periferia, pasando a una temperatura de hasta 2 °C (Lazcano y Miller, 1996). Esto ocasiona que conforme el agua se aleja de la fuente de calor se generan diferentes gradientes de temperatura (Zaia, 2003).

Estos gradientes ocasionan dos efectos principales. El primero es la convección térmica, el agua se mueve hacia arriba en zonas calientes y hacia abajo en regiones más frías, lo que ocasiona un flujo en movimiento circular. El segundo efecto es la termoforesis, en éste las partículas se pueden mover por un gradiente de temperatura, generalmente se mueven en contra del gradiente, es decir de caliente a frío. La convección es capaz de ciclar moléculas a través de un camino fijo, lo que permite que las moléculas se encuentren y, en consecuencia, aumenta significativamente la concentración. Estos ciclos de temperatura pudieron favorecer las reacciones catalíticas que bajo condiciones isotérmicas no se habrían logrado (Braun y Libchaber, 2004). Aunado al gradiente térmico en estos sistemas hidrotermales se encuentran una gran cantidad de poros en precipitados minerales (Baaske et al., 2007). Estos poros son de diferentes tamaños, desde milímetros hasta micrómetros y dentro de ellos puede incrementarse la concentración molar, este sistema de poros es impulsado por el gradiente térmico. El agua se desplaza a lo largo del poro gracias a la convección y las moléculas también logran entrar al poro impulsadas por la termoforesis. En este mecanismo la concentración depende del tamaño y longitud del poro, es decir qué tantas moléculas pueda albergar (Baaske et al., 2007; Duhr y Braun, 2005). Tanto en la columna de agua sobre el respiradero de la chimenea como debajo en el sedimento existen mecanismos que son capaces de incrementar la concentración, por lo que los sistemas hidrotermales representan uno de los ambientes prebióticos con mayor potencial para la formación de biomoléculas importantes.

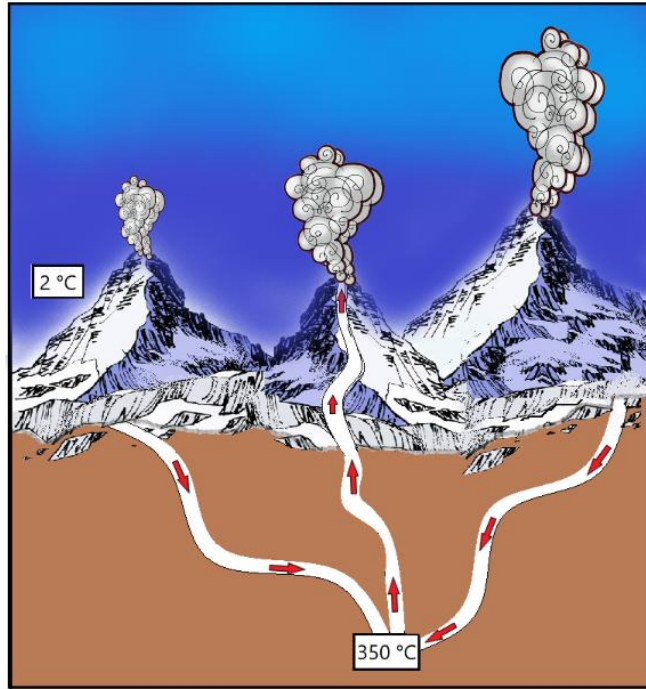


Figura 10. Esquema de los sistemas hidrotermales donde se muestra el gradiente térmico y los poros localizados en el sedimento (adaptada de Braun y Libchaber, 2004).

1.7.5. Concentración por sorción en minerales

El posible papel que los minerales tuvieron en la química prebiótica ha sido abordado por muchos investigadores desde hace más de medio siglo. No obstante, el primero en sugerir que las moléculas pequeñas pueden ser adsorbidas por arcillas y que este podría ser el primer paso hacia la eventual polimerización fue J. D. Bernal (Lahav y Chang, 1976). Seguramente, dentro de los ambientes prebióticos las moléculas orgánicas se mezclaron y recombinaron formando complejos que posteriormente se expusieron a las diferentes fuentes de energía presente en la Tierra (como la luz, el calor, los potenciales de óxido-reducción, etc.). Sin embargo, existe una gran posibilidad de que este proceso no se llevara a cabo de forma libre, sino más bien en un entorno fluctuante en interfases agua-mineral, bajo condiciones que concentraran esas moléculas para mantenerlas disponibles y en la cantidad suficiente para que las reacciones pudieran ocurrir (Deamer y Dworkin, 2005). La interfase agua-mineral es dinámica, capaz de adsorber moléculas orgánicas, incrementar la estabilidad térmica de muchas especies químicas y promover reacciones (Hazen y Sverjensky, 2010).

Las superficies minerales están presentes en casi todos los posibles ambientes primitivos, en las orillas de las playas o charcas, en el fondo marino, en las chimeneas hidrotermales, en los hielos e incluso suspendidos en la atmósfera en forma de polvo; en todos estos sitios son capaces de aumentar la concentración local por medio de la adsorción. Se ha sugerido que los minerales pudieron servir como agentes primarios en la concentración y organización de solutos orgánicos y tal vez hasta como catalizadores de reacciones específicas (Budin y Szostak, 2010; Deamer y Dworkin, 2005).

La adsorción de pequeñas moléculas orgánicas en minerales está fuertemente influenciada por las interacciones electrostáticas entre las superficies y los diferentes grupos funcionales de los compuestos orgánicos (Ding y Henrichs, 2002). No obstante, la adsorción de un sistema depende de las propiedades del mineral adsorbente, la molécula involucrada y la solución en la que estén suspendidos los dos anteriores (Lahav y Chang, 1976). Muchos trabajos se han centrado en el estudio de las arcillas y su posible papel en la química prebiótica, ya que como lo estableció Bernal: poseen un arreglo ordenado, tienen una gran capacidad de adsorción, son capaces de comportarse como un escudo contra la radiación solar, tienen la habilidad de concentrar material orgánico y pueden ser usadas como plantillas para la polimerización (Brack, 2006).

En el escenario de la Tierra primitiva existen una variedad de materiales sólidos como los minerales y las rocas, que pudieron ser capaces de concentrar moléculas orgánicas como los aminoácidos, tal es el caso de las cortezas oceánica y continental primigenias.

1.8. Justificación

Con base en la información anterior este trabajo se sustenta en el estudio de minerales y rocas que estuvieron presentes durante el periodo en el que ocurrió la evolución química en la Tierra y que pudieron haber fungido como importantes concentradores de moléculas orgánicas. Como se mencionó en el apartado 1.1, la química prebiótica trata de recrear escenarios plausibles para la formación de los bloques constructores de la vida; por lo tanto, resulta de gran importancia incluir en estos modelos componentes que simulen en la medida de lo posible la mayor complejidad y realismo para así lograr dilucidar la formación de moléculas complejas de importancia biológica en la Tierra primitiva.

1.9. Hipótesis

Si las rocas con composición análoga a la de la corteza oceánica y continental de la Tierra primitiva actúan como adsorbentes de moléculas orgánicas en experimentos de sorción, entonces es posible suponer que superficies de esta naturaleza pudieran haber actuado como concentradoras de moléculas orgánicas en distintos ambientes en la Tierra primitiva, y que pudieran haber contribuido en el proceso de evolución química.

1.10. Objetivos

— *Objetivo general*

Estudiar la sorción de cinco aminoácidos (glicina, Gly; lisina, Lys; histidina, His; arginina, Arg y ácido aspártico, Asp) en rocas de composición análoga a la de rocas antiguas como las komatiitas y las tonalitas.

— *Objetivos particulares*

Estudiar la interacción de la superficie de las rocas y los aminoácidos en un medio fisicoquímico determinado (con un pH y una concentración de la molécula).

Estudiar la sorción de aminoácidos en los minerales individuales más abundantes identificados en las komatiitas y las tonalitas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Durante todo el procedimiento experimental fue utilizada agua de calidad Milli-Q. Los reactivos empleados fueron obtenidos de MERCK ® y SIGMA-ALDRICH ®.

Para la realización de este proyecto fueron utilizadas superficies que en adelante serán llamadas materiales geológicos. En estos materiales geológicos se encuentran a) dos rocas: komatiita y tonalita; b) cuatro minerales: olivino, piroxeno, plagioclasa y cuarzo y c) dos mezclas de minerales, la primera compuesta por olivino, piroxeno y plagioclasa y la segunda por plagioclasa y cuarzo, las proporciones de las mezclas se detallarán más adelante. La procedencia de los materiales geológicos fue la siguiente:

- Komatiita: Islas Gorgona, Colombia, donada por los Dres. Fernando Ortega y Luca Ferrari.
- Tonalita: Jamilpetec Oaxaca, México, donada por el Dr. Dante Morán.
- Cuarzo: Charcas San Luis Potosí, México, donado por el Dr. Antoni Camprubí
- Piroxeno: Olot Cataluña, España, donado por el Dr. Joaquín Proenza.
- Olivino: Comprado en Mineralia como mineral semiprecioso
- Plagioclasa: Obtenido de una muestra de pergamitas de Brasol, donada por el Dr. Antoni Camprubí.

Todos los materiales geológicos fueron tratados de la siguiente manera: se fragmentaron con cuidado en pedazos no mayores a 5 cm para ser lavados (Anexo 1), posteriormente se molieron a mano con mortero y pistilo de ágata. Los molturados fueron separados por tamaño de partícula con ayuda de un tamiz con mallas de 1, 0.5, 0.25, 0.125 y menor a 0.125 mm.

2.1. Caracterización de los materiales geológicos

2.1.1. Análisis petrográfico por láminas delgadas

Para el análisis petrográfico de las fases minerales de la komatiita y la tonalita se elaboraron láminas pulidas a brillo de espejo (Anexo 2) con las que se realizó una descripción petrográfica al microscopio.

Posteriormente para la komatiita se realizó un análisis adicional. Se ubicaron las tres fases minerales de interés en la lámina (olivino, piroxeno y plagioclasa) y se analizaron puntualmente

por espectrometría dispersiva en longitud de onda (*Wavelength-dispersive spectrometer*, WDS) en la microsonda electrónica (*Electron-microprobe analyzer*, EMPA) del Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica, UNAM.

2.1.2. Análisis de difracción de rayos X

Las fases minerales presentes en la komatiita y la tonalita además fueron determinadas por difracción de rayos X analizadas en el laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología, UNAM. Los resultados se obtuvieron en un difractómetro EMPYREAN con filtro de níquel (Ni), tubo de cobre de foco fino, monocromador y detector PIXcel3D. Para ello las muestras fueron homogeneizadas y tamizadas hasta obtener un tamaño menor a 75 µm. Posteriormente, se colocaron en un portamuestras de aluminio de doble carga. La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 5° a 80° con un paso de 0.003° (2 Theta) y un tiempo de integración de 40 segundos por paso.

2.2. Estimación del Punto de Carga Cero (PZC) de los materiales geológicos.

La estimación del punto de carga cero se llevó a cabo mediante el método citado por Villafañe (2017). El punto de carga cero (PZC por sus siglas en inglés “Point of Zero Charge”) está definido como el pH al cual la carga superficial, es decir la carga en la interfaz sólido-agua es cero (Alvarez-Silva et al., 2010). Por lo tanto, se llevó a cabo esta metodología para poder observar si una interacción por diferencia de cargas, entre los grupos de los aminoácidos y las superficies de los materiales geológicos usados, podría suceder.

Para la estimación de este valor se realizó lo siguiente: los materiales geológicos fueron puestos en dos diferentes medios 1) agua desionizada y 2) disolución de cloruro de potasio (KCl) 1 M, ambos en una proporción de 250 µL por cada 100 mg de material. Se prepararon tubos con los dos medios, se agitaron durante 24 horas y posteriormente se midió el pH con un potenciómetro (Thermo Scientific ORION VERSASTAR PRO[®], E.U.). Los tubos fueron preparados y analizados por duplicado. El punto de carga cero se estimó con la siguiente ecuación:

$$pH_{PZC} = 2(pH_{KCl}) - pH_{H2O}$$

2.3 Técnica para determinar y cuantificar aminoácidos libres

Para el análisis de los aminoácidos se utilizó un método colorimétrico para derivatizar las moléculas usadas en este trabajo, este método está basado en la reacción de la ninhidrina con el grupo amino específicamente. En primer lugar, se realizaron curvas de calibración empleando la técnica de determinación y cuantificación de los cinco aminoácidos utilizados en este trabajo: glicina, L-lisina, L-histidina, L-arginina y L-ácido aspártico. Para esta técnica se utilizó una modificación de las propuestas por dos autores (Murariu et al., 2003; Starcher, 2001). A continuación, se detalla la técnica antes mencionada.

Solución amortiguadora pH 5.5

Se preparó una solución amortiguadora de acetatos a pH 5.5 a partir de las dos disoluciones siguientes:

- Disolución A (ácido acético 0.2 M). Se disolvieron 5.77 mL de ácido acético glaciar en agua desionizada y se aforó a 100 mL.
- Disolución B (acetato de sodio 0.2 M). Se disolvieron 13.6 g de acetato de sodio en agua desionizada y se aforó a 100 mL.

Para preparar 100 mL de la solución amortiguadora, fueron tomados 17.6 mL de la disolución A y 82.4 mL de la disolución B, se agitó y se midió el pH con un potenciómetro (Thermo Scientific Orion Versastar Pro ®).

Disolución de cloruro estañoso

Para preparar esta disolución fueron usados 50 mg de cloruro estañoso (SnCl_2) en 500 μL de etilenglicol, se mezcló muy bien en un baño ultrasónico y se dejó reposar por un día ya que al instante la disolución se torna blanca y esto altera la funcionalidad del reactivo de ninhidrina si se agrega con esta coloración. Pasadas 24 horas la disolución se vuelve incolora y puede ser utilizada.

Reactivo de ninhidrina

Para preparar 30 mL de reactivo de ninhidrina se mezclaron 7.5 mL de solución amortiguadora a pH 5.5, 22.5 mL de etilenglicol, 600 mg de ninhidrina y 750 μL de la

disolución de cloruro estañoso. Para disolver completamente la ninhidrina se utilizó un baño ultrasónico o en su defecto un agitador magnético.

Procedimiento

Para preparar los tubos con las muestras se utilizó 1 mL de la disolución a analizar y se añadió 1 mL del reactivo de ninhidrina. El blanco usado para cerar el equipo se preparó con 1 mL de agua desionizada en lugar de alguna disolución que contuviera aminoácidos. Posteriormente, se agitaron los tubos vigorosamente con ayuda de un vórtex. Ya preparados los tubos se pusieron a calentar en un baño de agua hirviendo durante 10 minutos. Se cronometró cuidadosamente el tiempo de calentamiento ya que se observaron algunas variaciones si se excedía este tiempo. Terminado el calentamiento los tubos fueron sacados del agua y se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 5 minutos aproximadamente. Por último, se agregaron 2 mL de etanol al 50% a cada tubo y se volvieron a agitar vigorosamente en un vórtex (Fig. 11). Cuando el resultado es positivo para aminoácidos se obtiene un color púrpura, por lo tanto, la absorbancia fue medida a 570 nm en un espectrofotómetro UV-vis (VARIAN® Cary 100 Scan) ya que este compuesto mostró su máximo de absorbancia esta longitud de onda (Fig. 12).

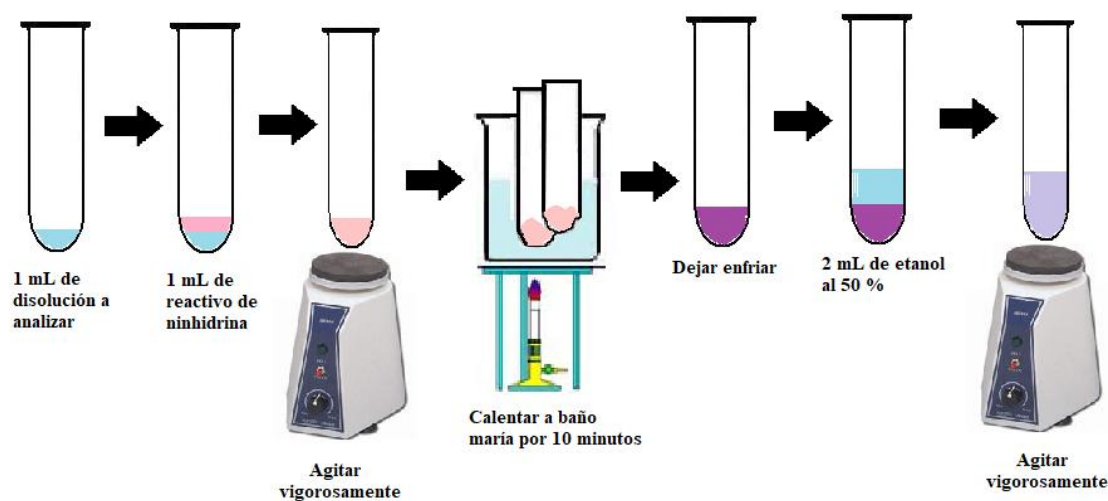


Figura 11. Esquema del procedimiento realizado para derivatizar los aminoácidos usando el reactivo de ninhidrina.

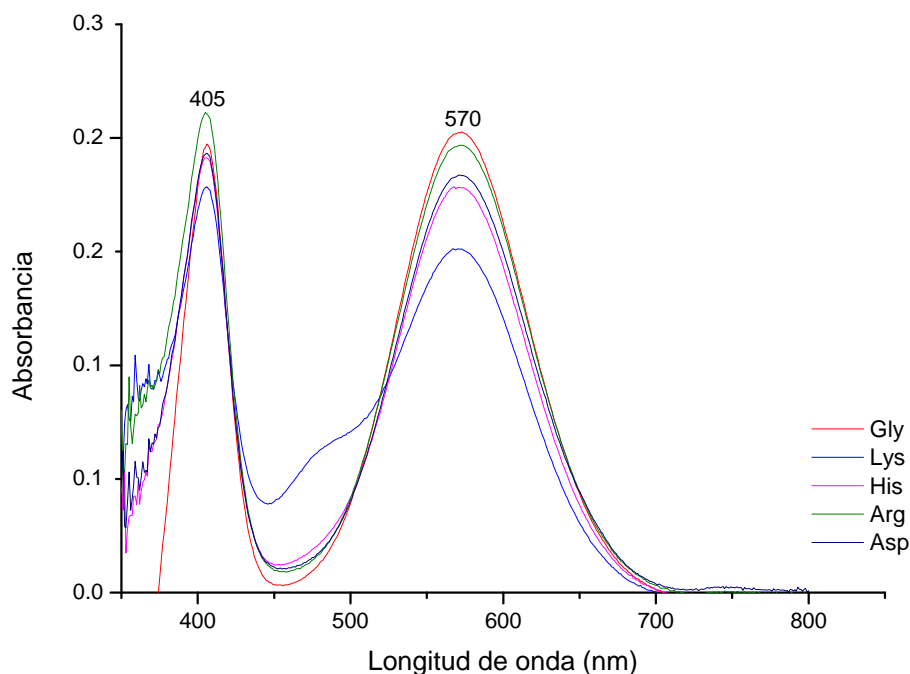


Figura 12. Espectro de adsorción de 800 a 350 nm de los derivados de los aminoácidos empleando el reactivo de ninhidrina. La figura muestra una disolución analizada de cada uno los cinco aminoácidos usados en el trabajo (glicina, L-lisina, L-histidina, L-arginina y L-ácido aspártico) a la misma concentración (1×10^{-4} mol/L).

2.4 Experimentos de sorción

Para los experimentos de sorción se usaron 50 mg de material geológico y 2.5 mL de disolución de aminoácido por cada tubo (los aminoácidos se usaron uno a la vez, nunca mezclas de ellos). La concentración empleada fue 1×10^{-4} mol/L para todos los aminoácidos. En este procedimiento se emplearon tubos de centrifuga de polialómero de 16 x 76 mm (Beckman Coulter®). Primeramente, se pesaron los 50 mg de sólido y luego fueron agregados los 2.5 mL de disolución poniéndolos en contacto y se agitaron por 24 horas. Este procedimiento fue usado para todos los experimentos y se realizaron por triplicado. Terminado el tiempo de contacto se separó el sólido de la fase líquida por centrifugación a 260,000 rpm durante 35 minutos (Beckman Coulter® Allegra 64R Centrifuge). El sobrenadante fue retirado para su análisis con el reactivo de ninhidrina, para tener una referencia siempre que se realizó el análisis se utilizó un estándar de la concentración inicial (1×10^{-4} mol/L). El porcentaje de sorción fue determinado por

retroceso, se midió la absorbancia de la muestra problema y comparándolo con la referencia fue posible conocer el porcentaje de remanente y el porcentaje sorbido.

2.4.1. Efecto del pH

Además, se realizaron los experimentos a tres diferentes valores de pH para determinar cómo influye esta variable en la sorción de los aminoácidos usados. Se hicieron tres tipos de experimentos que se enlistan a continuación:

1. Se mantuvo el pH natural de la disolución de los aminoácidos a una concentración de 1×10^{-4} mol/L

| <i>Glicina</i> | <i>Lisina</i> | <i>Histidina</i> | <i>Arginina</i> | <i>Ácido aspártico</i> |
|----------------|---------------|------------------|-----------------|------------------------|
| 5.8±0.51 | 7.3±0.26 | 6.7±0.23 | 8.23±0.6 | 4.3±0.28 |

2. Solución ácida, se ajustó el pH a 5.5 con una solución amortiguadora de acetatos (pH del amortiguador)
3. Solución básica, se ajustó el pH a 11 con una solución de NaOH 0.1 M

Los experimentos fueron separados de la siguiente manera:

— Simulación de corteza oceánica

Para realizar la simulación de corteza oceánica, las sorciones de los cinco aminoácidos (glicina, L-lisina, L-histidina, L-arginina y L-ácido aspártico) se llevaron a cabo en: A) en la komatiita, B) en los minerales mayoritarios de la komatiita olivino, piroxeno, plagioclasa y C) la mezcla de los minerales presentes en la komatiita, en los porcentajes encontrados en una komatiita sin alteración de los olivinos como se muestra en la siguiente tabla (Tabla 2)

Tabla 2. Materiales geológicos y aminoácidos utilizados en la simulación de corteza oceánica primitiva. Los cinco aminoácidos fueron sorbidos por separado en cada uno de los materiales.

| Material | Aminoácidos sorbidos |
|--|------------------------------|
| <i>Olivino</i> | <i>Glicina (Gly)</i> |
| <i>Piroxeno</i> | <i>Lisina (Lys)</i> |
| <i>Plagioclasa</i> | <i>Histidina (His)</i> |
| <i>Komatiita</i> | <i>Arginina (Arg)</i> |
| <i>Mezcla</i> <i>Olivino 49.29%</i> <i>Plagioclasa 29.57%</i> <i>Clinopiroxeno 21.12%</i> | <i>Ácido aspártico (Asp)</i> |

— Simulación de corteza continental

En los experimentos para simular corteza continental fueron usados los mismos cinco aminoácidos (glicina, L-lisina, L-histidina, L-arginina y L-ácido aspártico) en presencia de: 1) la tonalita, 2) la plagioclasa y el cuarzo individualmente y 3) la mezcla de los dos minerales principales de la tonalita que son la plagioclasa y el cuarzo como se muestra en la siguiente tabla (Tabla 3).

Tabla 3. Materiales geológicos y aminoácidos usados en la simulación de corteza continental antigua. Los cinco aminoácidos mencionados fueron sorbidos individualmente en cada material.

| <i>Material</i> | <i>Aminoácidos sorbidos</i> |
|--|------------------------------|
| <i>Plagioclasa</i> | <i>Glicina (Gly)</i> |
| <i>Cuarzo</i> | <i>Lisina (Lys)</i> |
| <i>Tonalita</i> | <i>Histidina (His)</i> |
| <i>Mezcla</i> | <i>Arginina (Arg)</i> |
| <i>Plagioclasa 77.49%</i> <i>Cuarzo 22.5%</i> | <i>Ácido aspártico (Asp)</i> |

El diseño de los experimentos se ejemplifica con el esquema siguiente (Fig. 13), donde se muestra que para cada material usado se utilizó un blanco, es decir se colocaron 50 mg de material y 2.5 mL de agua desionizada, este blanco fue tratado igual que las demás muestras como se detalla en el apartado 2.2 (Técnica para determinar y cuantificar aminoácidos libres) y usado para cerar el espectrofotómetro. Este mismo diseño fue repetido al experimentar con los cambios de pH explicados anteriormente. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

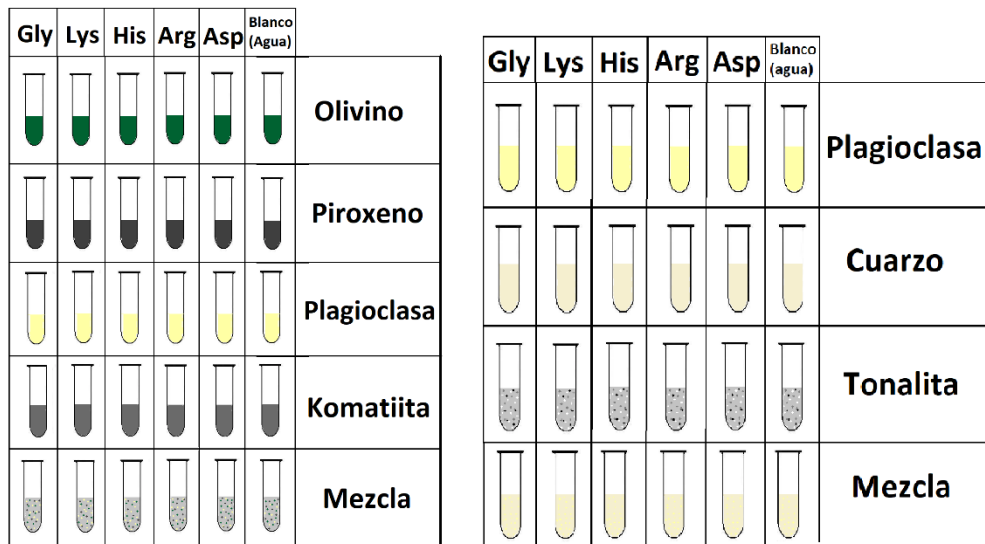


Figura 13. Esquema del diseño de los experimentos de sorción de los cinco aminoácidos y los materiales geológicos usados en el proyecto. La figura de la izquierda corresponde a la simulación de corteza oceánica primitiva y la de la derecha a la simulación de la corteza continental antigua.

2.4.2. Cinética de sorción

Con la finalidad de conocer la velocidad a la que la komatiita y la tonalita son capaces de sorber el aminoácido se realizaron experimentos agitando a diferentes lapsos de tiempo: 5, 10, 30, 45 y 60 minutos. Estos experimentos fueron realizados con la misma cantidad de roca (50 mg) y la misma concentración de aminoácido (1×10^{-4} mol/L) en disolución. Los experimentos se realizaron por triplicado.

2.4.3. Isotermas de adsorción

Se realizaron isotermas de adsorción para los sistemas de komatiita-arginina y tonalita-ácido aspártico ya que con estos aminoácidos las rocas mostraron tener mayor porcentaje de sorción. Se utilizaron 50 mg de komatiita y de tonalita por tubo y la concentración fue variada en los siguientes valores: 1×10^{-5} , 3×10^{-5} , 5×10^{-5} , 8×10^{-5} , 1×10^{-4} , 3×10^{-4} y 5×10^{-4} mol/L. Se usaron 2.5 mL para cada tubo y todos los experimentos fueron repetidos por triplicado. Al igual que en los otros experimentos se recuperó el sobrenadante y se realizó la técnica para derivatizar aminoácidos por medio del reactivo de ninhidrina.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de los materiales geológicos

3.1.1 Komatiita

Mediante la petrografía se observó que la komatiita es una roca con mucho magnesio que no forma vidrio. Se observó la textura spinifex característica de las komatiitas, esta textura hace referencia a un esqueleto de largos cristales de olivino debido al rápido enfriamiento del magma. También se observó que el olivino y clinopiroxeno cristalizaron en una matriz de grano más fino compuesta por plagioclasa, clinopiroxeno y titanomagnetita (opaco). El olivino fue la fase mineral dominante; sin embargo, se observó alteración parcial de este mineral en óxidos de hierro y serpentina por efecto del agua junto con otros testigos frescos de cristales de olivino, es decir sin alteración. La plagioclasa (bytownita) se observó ornamentada en gemelaciones que presentaron extinción a los 50°. El olivino es un mineral que se origina durante la primera fase de enfriamiento o cristalización de un magma, se encuentra típicamente en las rocas ígneas básicas y ultrabásicas, sufre alteraciones con facilidad en condiciones meteóricas o hidrotermales lo que hace que se transforme en serpentina (Fernández, 2016). El olivino es el mineral más abundante en la corteza oceánica y en el manto. A continuación (Tabla 4), se presentan la composición química promedio del olivino, clinopiroxeno y plagioclasa determinada por espectrometría dispersiva en longitud de onda (WDS) realizados en la lámina de komatiita.

Tabla 4. Composición química promedio representativa de los tres minerales más abundantes en la komatiita, olivino, clinopiroxeno y plagioclasa.

| | <i>Olivino</i> | <i>Clinopiroxeno</i> | <i>Plagioclasa</i> |
|------------------------------------|----------------|----------------------|--------------------|
| <i>SiO₂</i> | 40.46 | 50.88 | 50.39 |
| <i>FeO</i> | 11.51 | 7.96 | |
| <i>MgO</i> | 46.38 | 14.41 | |
| <i>CaO</i> | 0.32 | 20.9 | 14.57 |
| <i>NiO</i> | 0.37 | | |
| <i>TiO</i> | | 0.67 | |
| <i>AlO₃</i> | | 4.95 | 30.09 |
| <i>Cr₂O₃</i> | | 0.33 | |
| <i>MnO</i> | | 0.28 | |
| <i>Na₂O</i> | | 0.28 | 3.03 |
| <i>Total</i> | 99.04 | 100.66 | 98.1 |

Los resultados mostrados en la tabla 4 concuerdan con los obtenidos para olivino y clinopiroxeno por Aitken y Echeverría en 1984, quienes realizaron estudios petrográficos y petroquímicos de komatiitas pertenecientes al complejo de Gorgona (Tablas. 5 y 6).

Tabla 5. Composición química representativa de olivino obtenida en komatiitas de las Islas Gorgona, Colombia.

| | Olivino |
|------------------------|----------------|
| <i>SiO₂</i> | 41.2 |
| <i>FeO</i> | 11.0 |
| <i>MgO</i> | 47.7 |
| <i>CaO</i> | 0.20 |
| <i>NiO</i> | 0.37 |
| <i>Total</i> | 100.6 |

Tabla 6. Composición química representativa de clinopiroxeno obtenida en komatiitas de las Islas Gorgona, Colombia.

| | Clinopiroxeno |
|------------------------------------|----------------------|
| <i>SiO₂</i> | 49.6 |
| <i>TiO₂</i> | 0.67 |
| <i>Al₂O₃</i> | 4.7 |
| <i>Cr₂O₃</i> | 0.47 |
| <i>FeO</i> | 8.5 |
| <i>MnO</i> | 0.14 |
| <i>MgO</i> | 14.6 |
| <i>CaO</i> | 20.2 |
| <i>Na₂O</i> | <i>n.d.</i> |
| <i>Total</i> | 99.0 |

(Tomadas de Aitken y Echeverría, 1984)

Como se puede observar los porcentajes de los óxidos para olivino y clinopiroxeno obtenidos en este trabajo son muy similares a los publicados. También se puede observar que el olivino es rico en magnesio lo que indica que es del tipo forsterita. Se observan algunas diferencias con los porcentajes reportados, lo que puede deberse naturalmente a que las muestras analizadas son distintas. Además, la espectrometría dispersiva en longitud de onda utiliza un haz extremadamente fino (1 micra), lo que hace que se realicen análisis muy puntuales incluso entre zonas de la misma muestra pueden obtenerse valores distintos; por lo tanto, se realizan muchos puntos para realizar una media de los obtenidos.

Por otro lado, los resultados de los análisis de difracción de rayos X permitieron conocer los porcentajes en los que se encuentran cada una de las fases minerales que componen la komatiita (Tabla 7). Este análisis permitió conocer el grado de alteración de los olivinos que ya se había observado en el estudio petrográfico.

Tabla 7. Fases minerales encontradas y porcentaje semi cuantitativo de cada una para la komatiita

| <i>Fases identificadas</i> | <i>SemiQuant RIR</i> |
|---|----------------------|
| <i>Olivino tipo forsterita: Mg₂SiO₄</i> | <i>10</i> |
| <i>Piroxeno tipo diópsido: CaMgSi₂O₈</i> | <i>14</i> |
| <i>Plagioclasa tipo bitownita: (NaCa)AlSi₃O₈</i> | <i>26</i> |
| <i>Lizardita: Mg₆[(OH)₈Si₄O₁₀</i> | <i>29</i> |
| <i>Filosilicatos a ~14 Å pbb de tipo clorita</i> | <i>21</i> |

Como se puede observar existe la presencia de un mineral de nombre lizardita que se encuentra en casi un 30% y la presencia de olivinos es muy pequeña sólo del 10%. La lizardita pertenece al grupo de la kaolinita-serpentina (Melgarejo, 2003), es producto de la alteración hidrotermal de rocas magnesianas, se encuentra muy comúnmente en rocas ígneas donde se forma por el reemplazamiento de olivino rico en magnesio, es decir la forsterita (Fernández, 2016).

3.1.2. Tonalita

Mediante el análisis petrográfico de la lámina pulida de la tonalita se observó que los minerales principales son la plagioclasa, cuarzo, clinopiroxenos que pueden ser augita o egirina y biotita que se observó parcialmente alterada a clorita. Como minerales accesorios se observó apatita, titanita y circón. Además, se observaron algunos minerales de alteración como hidróxidos de hierro en muy poca cantidad pero que eran muy evidentes.

Por otro lado, se obtuvieron los porcentajes de los minerales presentes en la komatiita mediante la difracción de rayos X (Tabla 8), se encontró que la plagioclasa es el mineral más abundante en esta roca seguido por la siderofilita y cuarzo, como había indicado la descripción petrográfica.

Tabla 8. Fases minerales encontradas y porcentaje semi cuantitativo de cada una para la tonalita.

| <i>Fases identificadas</i> | <i>SemiQuant RIR</i> |
|---|----------------------|
| <i>Cuarzo SiO₂</i> | <i>10</i> |
| <i>Plagioclasa de composición intermedia tipo andesita: (NaCa)AlSi₃O₈</i> | <i>56</i> |
| <i>Anfíbol tipo actinolita o similar: Ca₂(Mg_{4.5-2.5}Fe²⁺_{0.5-2.5})Si₈O₂₂(OH)</i> | <i>8</i> |
| <i>Mica tipo siderofilita o similar: KFe₂²⁺Al(Al₂Si₂O₁₀)(OH)₂</i> | <i>19</i> |
| <i>Filosilicatos a ~14 Å pbb de tipo clorita</i> | <i>7</i> |

Como se puede observar los resultados mostraron que el mineral siderofilita se encuentra casi en un 20% en la muestra de tonalita usada para este trabajo. La siderofilita es una mica que pertenece al grupo de los filosilicatos. Las micas se encuentran presentes generalmente en rocas ígneas como el granito o rocas metamórficas como el esquisto, se pueden encontrar en la naturaleza de forma habitual junto al cuarzo y el feldespato. Las micas se encuentran entre los minerales más abundantes de la corteza terrestre. La siderofilita específicamente pertenece al grupo de las micas ferroso-magnésicas y es muy rara de encontrar ya que las micas más abundantes son la muscovita y la biotita (Rutherford, 1973).

3.2. Estimación del punto de carga cero (PZC)

Los resultados del procedimiento que se llevó a cabo para conocer el punto de carga cero mostró los siguientes datos (Tabla 9).

El resultado obtenido para el cuarzo no concuerda con lo encontrado en la literatura (Kosmulski, 2002) donde se indica que el cuarzo tiene un punto de carga cero menor o cercano a dos. Esto podría deberse a algún componente adicional que pudiera estar presente en el cuarzo utilizado. Sin embargo, el estimado para el olivino es muy cercano al valor publicado por De Souza y colaboradores (2013) quienes obtuvieron un valor de 9.85 y en este trabajo se obtuvo un valor de 9.9.

Tabla 9. Resultados obtenidos de la estimación del pH al cual la carga en superficie de los materiales geológicos es cero.

| <i>Material geológico</i> | <i>pH_{pcz}</i> |
|--|-------------------------|
| <i>Olivino</i> | 9.9 |
| <i>Piroxeno</i> | 7.5 |
| <i>Plagioclasa</i> | 8.9 |
| <i>Cuarzo</i> | 6.1 |
| <i>Komatiita</i> | 8.2 |
| <i>Tonalita</i> | 5.6 |
| <i>Mezcla</i> <i>Olivino 49.29%</i> <i>Plagioclasa 29.57%</i> <i>Clinopiroxeno 21.12%</i> | 10.05 |
| <i>Mezcla</i> <i>Plagioclasa 77.49%</i> <i>Cuarzo 22.5%</i> | 6.4 |

3.3 Cuantificación de aminoácidos

En cuanto al método de cuantificación mediante las curvas de calibración se pudo determinar que la técnica de derivatización mediante el reactivo de ninhidrina es eficiente para cuantificar los aminoácidos usados en este trabajo. A continuación, se muestran las gráficas resultantes (Fig. 14) se puede observar una respuesta lineal entre al aumento de la concentración y el valor de absorbancia medido, el coeficiente de correlación (R^2) resultó mayor a 0.99 en todas las curvas de calibración como se muestra en la Tabla 10.

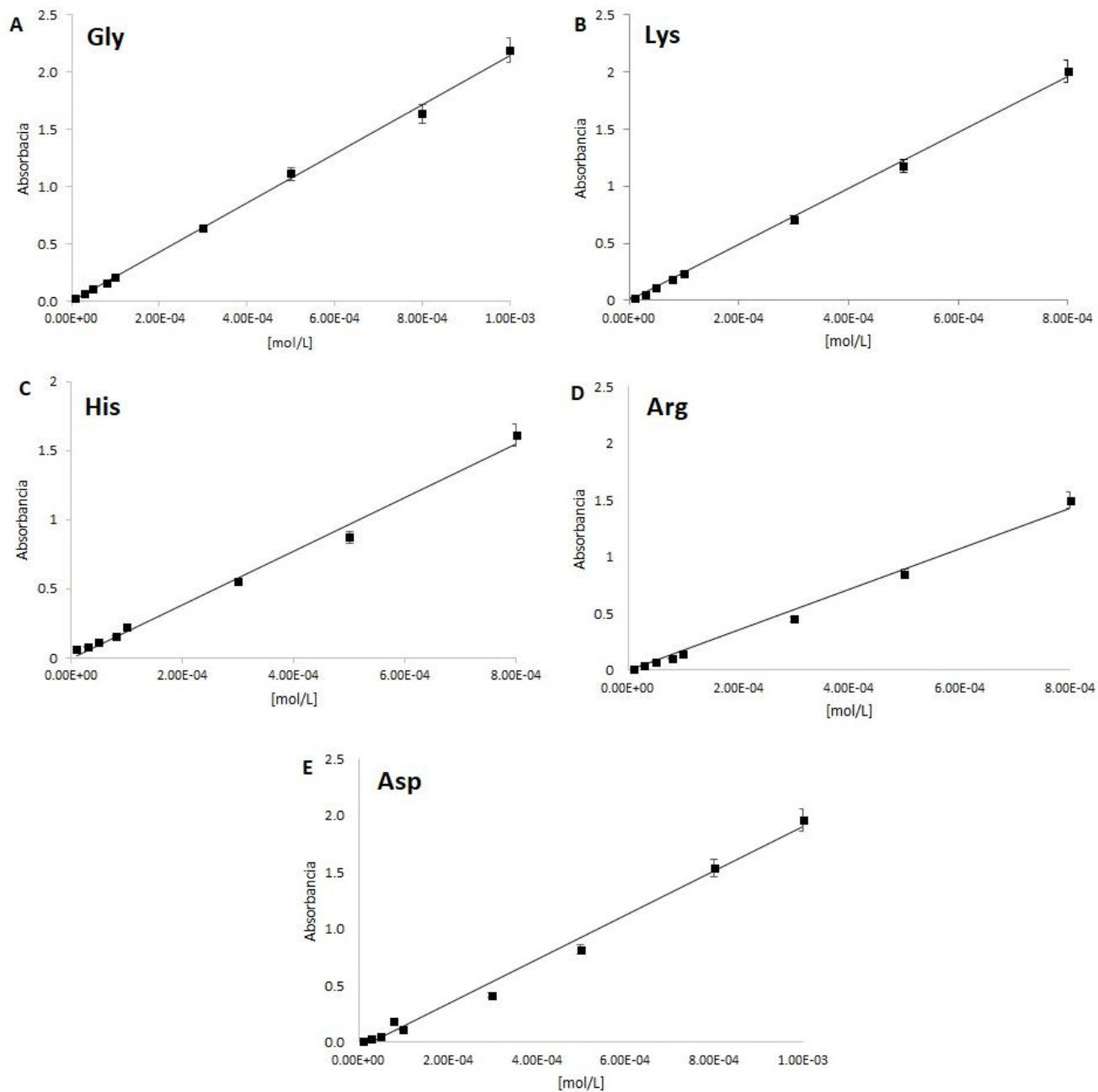


Figura 14. Curvas de calibración obtenidas mediante el análisis por derivatización usando el reactivo de ninhidrina. (A) Glicina, (B) L-lisina, (C) L-histidina, (D) L-arginina Y (E) L-ácido aspártico.

Tabla 10. Coeficiente de correlación lineal R^2 obtenido para cada curva de calibración.

| <i>Curva de calibración</i> | R^2 |
|------------------------------|--------|
| <i>Glicina (Gly)</i> | 0.9979 |
| <i>Lisina (Lys)</i> | 0.9988 |
| <i>Histidina (His)</i> | 0.9921 |
| <i>Arginina (Arg)</i> | 0.9945 |
| <i>Ácido aspártico (Asp)</i> | 0.9908 |

3.4. Experimentos de sorción en simulación de corteza oceánica primigenia

En total se obtuvieron 75 muestras promedio, resultado de las combinaciones entre materiales geológicos, aminoácidos y pH usado para la simulación de corteza oceánica. Como se mencionó en el capítulo de materiales y métodos los materiales geológicos para la simulación de corteza oceánica antigua están conformados por: A) principales minerales presentes en la komatiita usados individualmente (olivino, piroxeno y plagioclasa), B) roca (komatiita) y C) una mezcla de los tres primeros (olivino 49.29%, plagioclasa 29.57%, piroxeno 21.12%) que simula una komatiita sin alteraciones.

En los siguientes apartados se muestran los resultados obtenidos en cada serie de pH utilizado, se puede observar detalladamente el comportamiento de cada material geológico usado.

3.4.1. pH ácido

Los resultados de la sorción modificando en pH con una solución amortiguadora a pH 5 son los siguientes (Fig. 15). En el **olivino** se observó que el aminoácido que se sorbió en mayor porcentaje fue el ácido aspártico (15 %), seguido por la arginina (9.5 %) y por último la histidina (4.5 %), la glicina y la lisina no mostraron sorción en esta superficie.

Para el **piroxeno** se observó que la histidina obtuvo el mayor porcentaje de sorción (17.5 %), el segundo fue el ácido aspártico (12.7 %) seguido por la arginina (8.9 %) y por último la glicina con un porcentaje muy pequeño (0.4 %), no se encontró sorción de lisina.

En el caso de la **plagioclasa** el aminoácido que obtuvo el mayor porcentaje de sorción fue la histidina (93.9 %), el ácido aspártico y la arginina se sorbieron en el mismo porcentaje (8.9 %), al igual que en el olivino la glicina y la histidina tampoco mostraron sorción en plagioclasa.

Para la **komatiita** se obtuvo que la arginina fue el aminoácido que más se sorbió (39.5 %), la histidina fue el segundo (28.5 %), en tercer lugar, se encontró la sorción del ácido aspártico

(25.6 %) y finalmente la lisina (16.8 %), al igual que en el olivino y la plagioclasa, la glicina tampoco se sorbió en la komatiita.

Por último, para la **mezcla** de minerales se observó que la histidina se sorbió en mayor porcentaje (24.3 %), la glicina y la arginina se sorbieron en porcentajes muy parecidos (16.4 y 17.1 % respectivamente) y el ácido aspártico fue el que se sorbió en menor cantidad (12 %).

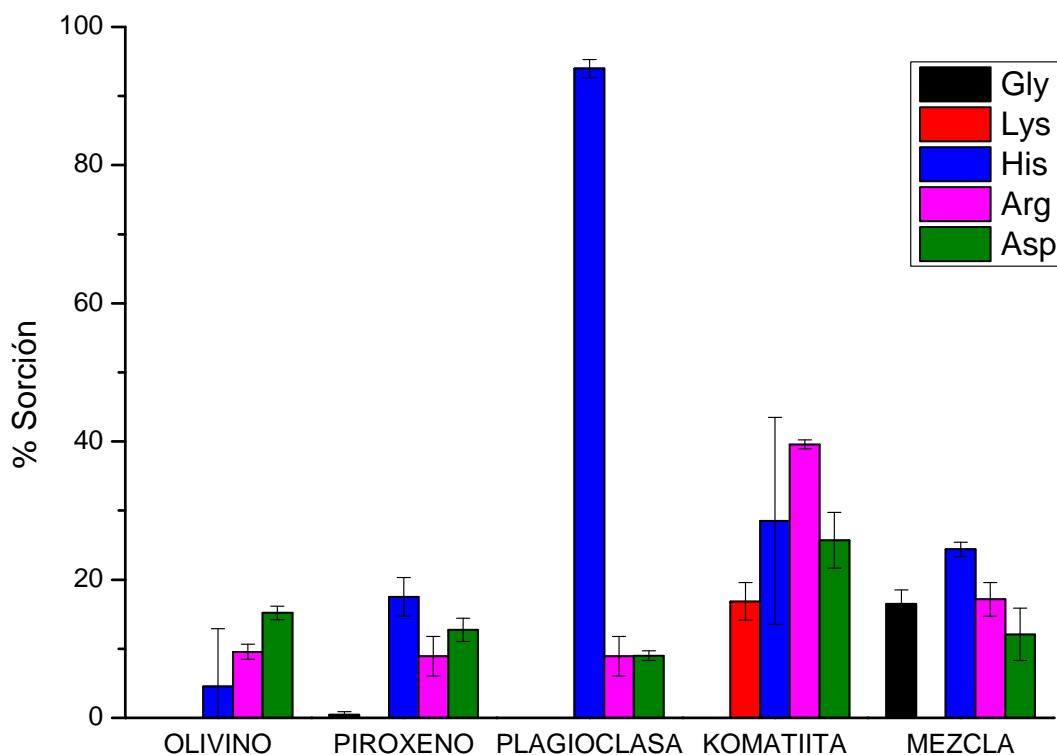


Figura 15. Gráfico del porcentaje de sorción de cada aminoácido en cada uno de los materiales geológicos usados, el pH fue modificando con una solución amortiguadora (pH=5).

Con los resultados, se puede ver que a pH ácido en la komatiita se absorben todos los aminoácidos salvo la glicina. Por el comportamiento que muestra la sorción de los aminoácidos en las diferentes superficies (olivino, piroxeno y plagioclasa), se puede observar que la mayor adsorción la presentan los aminoácidos histidina y arginina.

3.4.2. pH natural

A continuación, se muestran los resultados de los experimentos de sorción a pH natural de cada disolución de aminoácidos (Fig. 16). En el **olivino** la arginina se sorbió en mayor porcentaje

(21 %), seguido por la lisina (12.6 %), la histidina fue el tercero (7.1 %) y por último la glicina (3.1 %).

Los resultados para el **piroxeno** mostraron que la glicina se sorbió en mayor cantidad (23.1 %), seguida por la lisina (11.1 %), la histidina y la arginina no se sorbieron en el piroxeno.

Por otro lado, la lisina y la arginina fueron los aminoácidos que más se sorbieron en la **plagioclasa** (14.1 y 12.2 % respectivamente), seguido de estos dos, se observó la histidina y la glicina se sorbieron en porcentajes similares también pero más bajos (2.1 y 1.5 % respectivamente).

Para en caso de la **komatiita** la arginina fue el aminoácido que más se sorbio (87.6 %), seguido de la lisina (69.9 %) que tuvo un porcentaje de sorción muy similar al de la glicina (61.4 %), el aminoácido con el porcentaje más bajo de sorción para la komatiita fue la histidina (26.4 %). En el caso de la **mezcla** sólo se observó sorción la arginina en un porcentaje bajo (5.1 %). El ácido aspártico no se sorbió en ninguno de los materiales geológicos al pH natural de la disolución.

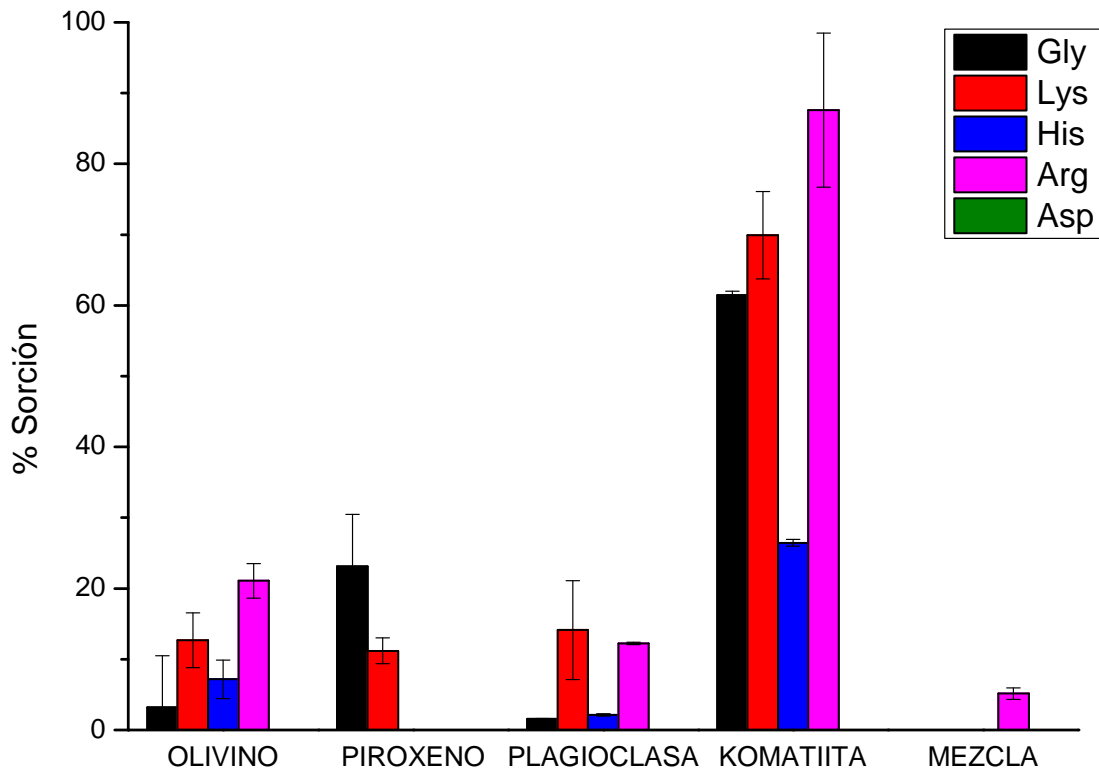


Figura 16. Gráfica donde se muestra el porcentaje de sorción de cada aminoácido en cada material a pH natural de la disolución.

En este caso, los experimentos muestran una diferencia de adsorción de los aminoácidos neutros (glicina) y básicos (lisina, histidina y arginina) en la muestra de roca.

3.4.3. pH básico

Para los experimentos modificando el pH a 11 con una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) se obtuvieron los siguientes resultados (Fig. 17). Se encontró que en el **olivino** el aminoácido que se sorbio más fue la arginina (34 %), el segundo que se sorbio más fue la lisina (10.8 %), seguido de esta la glicina y la histidina se sorbieron en porcentajes muy cercanos (6.9 y 6.5 % respectivamente), por último, el aminoácido que fue sorbido menos por el olivino fue el ácido aspártico (1 %).

Por otra parte, para el **piroxeno** la arginina fue sorbida en mayor cantidad (21.5 %), la lisina y el ácido aspártico no resultaron tener un porcentaje de sorción muy diferente (13.4 y 13.3 %) y la glicina se sorbio sólo en un porcentaje pequeño (3.1 %), la histidina no fue sorbida por el piroxeno trabajando a pH básico.

Para la **plagioclasa** se encontró que el mayor porcentaje de sorción lo obtuvo la arginina (21.8 %), la lisina fue el segundo más sorbido (18.9 %) seguido por la histidina (17.2 %), el ácido aspártico fue sorbido poco (5.2 %) y la glicina fue el que menos se sorbió de todos los aminoácidos estudiados (4.6 %).

En el caso de la **komatiita** se encontró que la lisina se sorbió en mayor cantidad (47.5 %), luego de la lisina se encontró la arginina (38.1 %), que fue seguida por dos aminoácidos que se sorbieron en porcentajes muy cercanos la histidina y la glicina (2.9 y 2.3 % respectivamente), por último, se encontró que el ácido aspártico se sorbió en un porcentaje menor a uno (0.05 %).

Finalmente, para la **mezcla** de minerales se obtuvo que la glicina fue el aminoácido que más se sorbio (22.6 %), muy cercano al segundo que se encontró que fue la lisina (21.22 %) que fue seguida por la arginina (15 %), el penúltimo aminoácido más sorbido fue el ácido aspártico y el último fue la histidina (6.4 %).

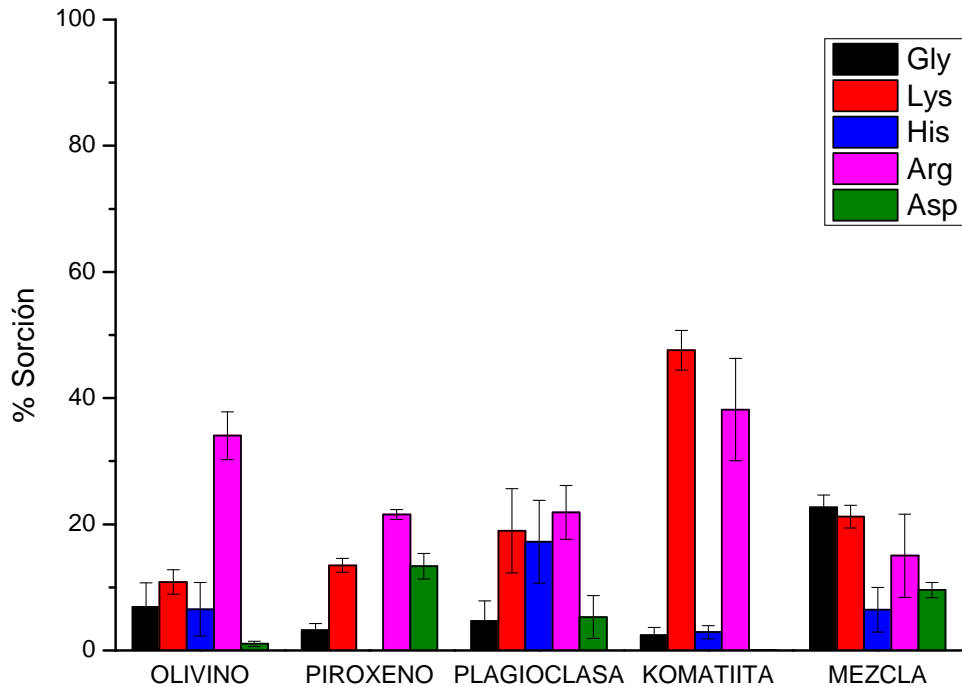


Figura 17. Gráfica del porcentaje de sorción de cada aminoácido sorbido en cada material geológico a pH 11. modificando el pH de las disoluciones con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 mol/L.

Cuando se modifica el pH, elevando su valor, la sorción del ácido aspártico se ve disminuida. Sin embargo, en estas condiciones, todos los aminoácidos se unen a la superficie de la komatiita.

En la siguiente figura (Fig. 18) se muestran de forma general los porcentajes de sorción mostrados anteriormente (Figs. 15, 16 y 17). Los experimentos están agrupados para cada uno de los valores de pH establecidos para la simulación de corteza oceánica antigua y para cada uno de los aminoácidos en los materiales geológicos. Dichos valores se presentan en un diagrama de distribución de forma cualitativa, los datos se presentan en una clave de color azul que va de claro a oscuro, siendo el color más fuerte el mayor porcentaje de sorción obtenido para cada una de las combinaciones, en aquellos experimentos que no hubo sorción el dato se presenta en blanco.

Como se puede observar en el caso del pH ácido la histidina resultó ser el aminoácido más sorbido por casi todos los materiales usados; en el caso en el que se usó el pH natural de cada una de las disoluciones el ácido aspártico no fue sorbido por ningún material y la arginina fue el

aminoácido más sorbido por las superficies empleadas en el trabajo. Cuando el pH de las disoluciones fue ajustado con hidróxido de sodio (NaOH 0.1 mol/L) hasta un valor de 11 la arginina también resultó ser el aminoácido más sorbido; además, se puede observar que a diferencia del caso anterior (pH natural de las disoluciones) el ácido aspártico es sorbido por las superficies usadas.

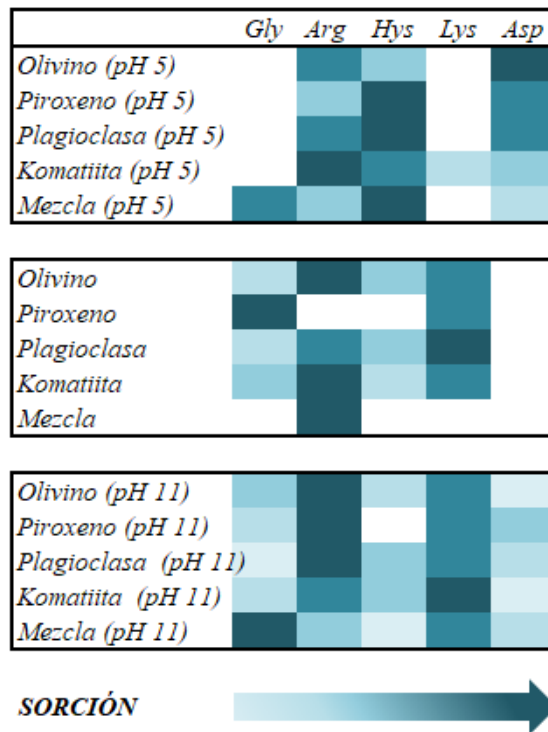


Figura 18. Gráfico de todos los experimentos de sorción para la simulación de corteza oceánica. Se muestran todas las combinaciones (75) obtenidas entre materiales geológicos, aminoácidos y pH. Las variaciones de tono indican diferentes porcentajes de sorción, menor (tono claro) o mayor (tono oscuro).

Por otro parte, además en esta Figura (18) se puede observar que los mayores porcentajes de sorción para el pH ácido (5.5) fueron obtenidos por la combinación de la plagioclasa y la histidina (93.9 %). Para el pH natural la komatiita y la arginina fueron los que sobresalieron en el porcentaje (69.9 %) y en el caso del pH básico fue la komatiita la superficie que tuvo una mayor sorción de la lisina (47.5 %).

3.5. Efecto del pH en la sorción de aminoácidos en simulación de corteza oceánica primigenia

En las siguientes figuras (19, 20, 21 22 y 23) se muestran los valores de sorción obtenidos para cada uno de los aminoácidos en cada material geológico usado en función de los tres valores de pH usados en el trabajo. Además, en cada gráfico se muestra el valor de la constante de ionización para el grupo amino (pK_{a1}), para el grupo carboxilo (pK_{a2}), para el grupo radical (pK_{aR}) y el punto isoeléctrico (PI) de cada uno de los aminoácidos estudiados. Los gráficos tienen la finalidad de indicar la especie química presente en cada valor de pH usado y observar si existe alguna relación entre este factor y el valor de sorción obtenido.

Como se puede observar en la Figura 19 la **glicina** se encontraba en forma neutra en dos valores de pH usados, pH ácido y pH natural; y se encontraba en forma negativa por la ionización del grupo carboxilo a pH 11. En el caso de la komatiita y el piroxeno resultó tener un porcentaje de sorción mayor estando a pH natural (es decir en forma neutra) y en el caso del olivino, la plagioclasa y la mezcla de minerales el porcentaje de sorción fue mayor estando en su forma negativa.

La **lisina** (Fig. 20) se encontraba en forma positiva por la protonación del grupo amino al usar el pH ácido, en el pH natural de la disolución podrían encontrarse una cantidad de moléculas en estado neutro y tras en forma positiva; por otro lado, se encontraba en forma negativa a pH básico (11). El gráfico muestra que en el caso del olivino y la komatiita se obtuvo un mayor porcentaje de sorción cuando el aminoácido se encontraba en forma positiva por otro lado en el caso del piroxeno, la plagioclasa y la mezcla se observó mayor sorción de la lisina estando en forma negativa.

Para la **histidina** (Fig. 21) se puede observar que usando pH ácido (5) el aminoácido se encontraba con carga positiva por la ionización del grupo amino, al pH natural se encontraba en forma neutra y al valor de pH 11 se encontraba en forma negativa por la ionización del grupo carboxilo. Para el piroxeno, la plagioclasa, la komatiita y la mezcla de minerales se observó un porcentaje de sorción mayor cuando el pH era ácido, es decir la histidina se encontraba en forma positiva. En el caso del olivino el mayor porcentaje de sorción se obtuvo al estar en forma neutra.

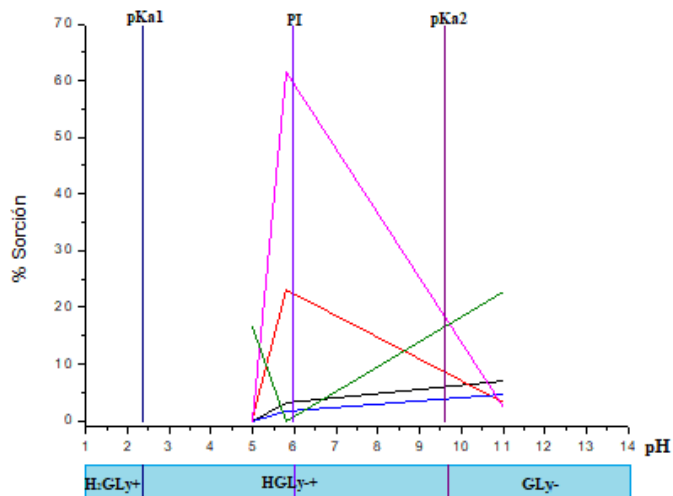


Figura 19. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción de la glicina (Gly) en cada material geológico empleado. **Olivino**, **piroxeno**, **plagioclasa**, **komatiita** y **mezcla** en función de los tres valores de pH usados en el trabajo. También se muestran los valores del pKa 1, pKa 2 y punto isoeléctrico (PI) del aminoácido para indicar la especie química presente en cada valor de pH usado.

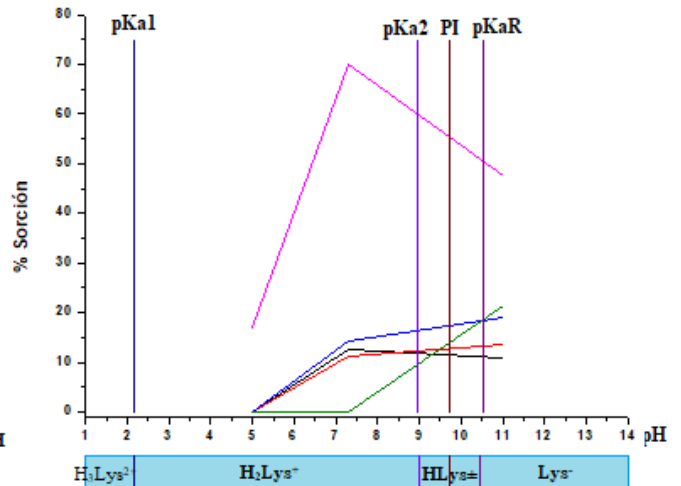


Figura 20. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción de la lisina (Lys) en cada material geológico empleado. **Olivino**, **piroxeno**, **plagioclasa**, **komatiita** y **mezcla** en función de los tres valores de pH usados en el trabajo. También se muestran los valores del pKa 1, pKa 2, pKa R y punto isoeléctrico (PI) del aminoácido para indicar la especie química presente en cada valor de pH usado.

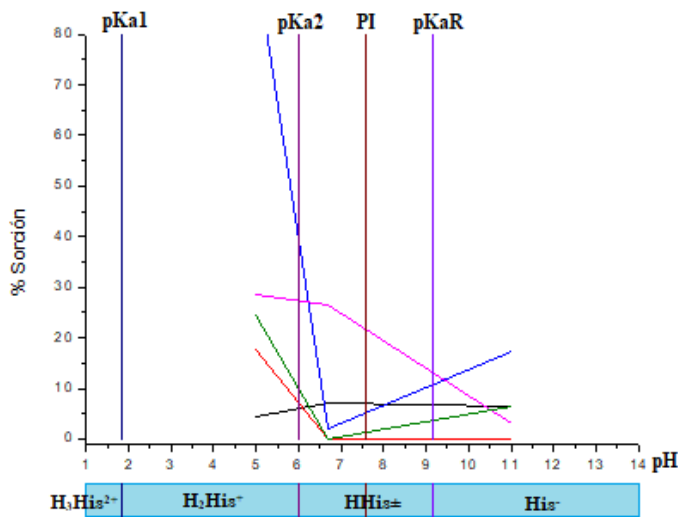


Figura 21. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción de la histidina (His) en cada material geológico empleado. **Olivino**, **piroxeno**, **plagioclasa**, **komatiita** y **mezcla** en función de los tres valores de pH usados en el trabajo. También se muestran los valores del pKa 1, pKa 2, pKa R y punto isoeléctrico (PI) del aminoácido para indicar la especie química presente en cada valor de pH usado.

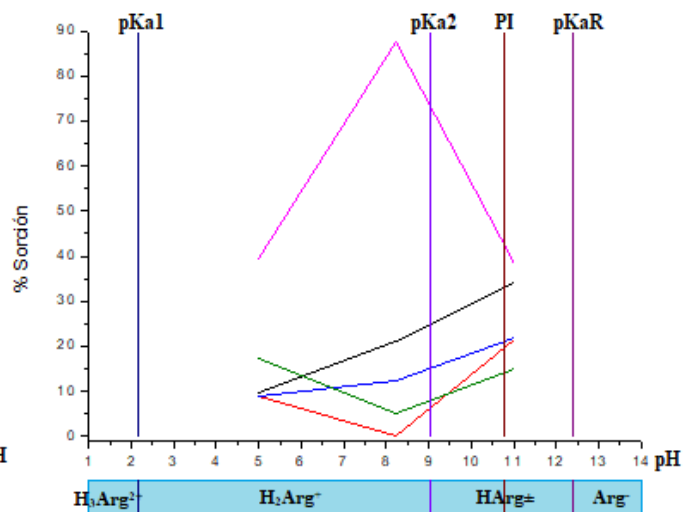


Figura 22. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción de la arginina (Arg) en cada material geológico empleado. **Olivino**, **piroxeno**, **plagioclasa**, **komatiita** y **mezcla** en función de los tres valores de pH usados en el trabajo. También se muestran los valores del pKa 1, pKa 2, pKa R y punto isoeléctrico (PI) del aminoácido para indicar la especie química presente en cada valor de pH usado.

En cuanto a la **arginina** (Fig. 22), a pH ácido se encontraba con carga positiva dada la ionización del grupo amino; a pH natural de la disolución se encontraba en forma positiva; y a pH básico se encontraba completamente neutra. En el caso de la komatiita se puede observar que los resultados mostraron un porcentaje de sorción mayor cuando la arginina se encontraba en forma positiva. En el caso de la mezcla de minerales se observó un comportamiento similar ya que también se obtuvo un porcentaje de sorción mayor cuando el aminoácido se encontraba en forma positiva. Para el olivino el piroxeno y la plagioclasa se observó que la arginina se sorbe más en estas superficies estando en una forma neutra.

Respecto al **ácido aspártico** (Fig. 23) se observó en casi todos los casos (olivino, plagioclasa, komatiita y mezcla de minerales) que el mayor porcentaje de sorción se obtuvo cuando se utilizó el pH natural de la disolución, es decir el aminoácido se encontraba en forma negativa. En el caso de la sorción en el piroxeno, los resultados mostraron que se obtuvo un porcentaje de sorción mayor cuando el ácido aspártico está en forma negativa (-2).

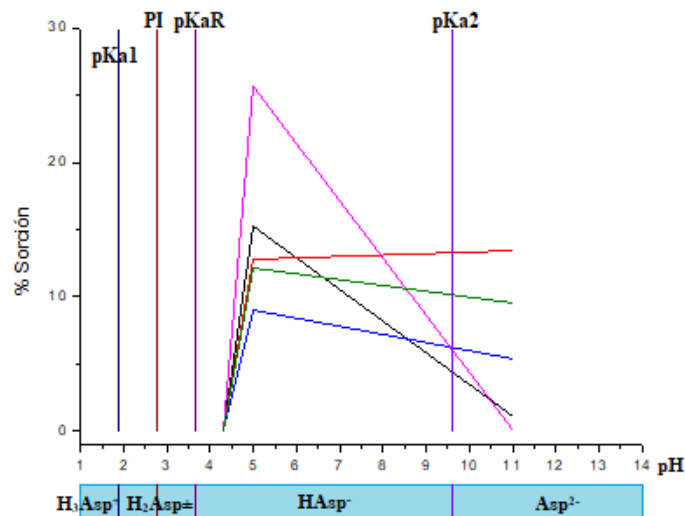


Figura 23. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción del ácido aspártico (Asp) en cada material geológico empleado. **Olivino**, **piroxeno**, **plagioclasa**, **komatiita** y **mezcla** en función de los tres valores de pH usados en el trabajo. También se muestran los valores del pKa 1, pKa 2, pKa R y punto isoeléctrico (PI) del aminoácido para indicar la especie química presente en cada valor de pH usado.

3.6. Efecto del pH en las superficies del material geológico en simulación de corteza oceánica primigenia

En los siguientes gráficos (Figs. 24, 25, 26, 27 y 28) se muestran los porcentajes de sorción obtenidos para cada aminoácido, en función de los tres valores de pH utilizados para cada material geológico empleado, para la simulación de corteza oceánica primigenia. En cada una de las figuras se muestra el punto de carga de cero (PZC) obtenido para el olivino, piroxeno, plagioclasa, tonalita y la mezcla de minerales.

Para el **olivino** (Fig. 24) se observa que la sorción de los aminoácidos glicina y arginina es mayor cuando la superficie del olivino se encuentra negativa. Por otro lado, la lisina, histidina y ácido aspártico muestran un porcentaje de sorción mayor cuando la superficie del olivino se encuentra positiva.

En el caso del **piroxeno** (Fig. 25) se observó que la lisina, arginina, y el ácido aspártico mostraron mayor sorción en la superficie del piroxeno cargada negativamente, por el contrario, la glicina y la histidina fueron sorbidas en mayor porcentaje cuando la superficie del mineral se encontraba cargada positivamente.

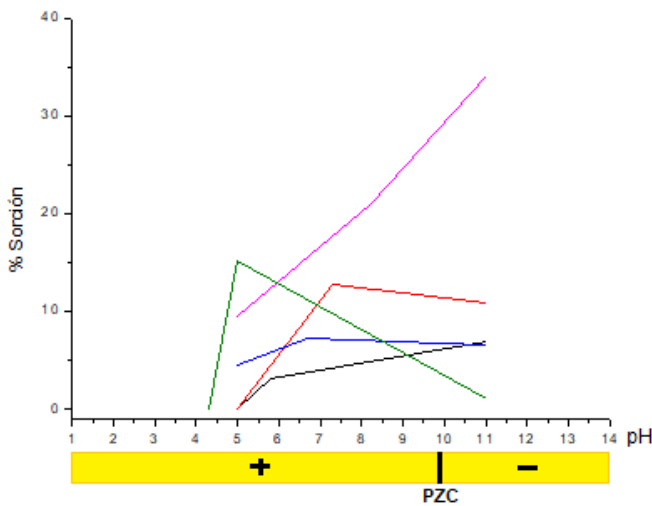


Figura 24. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción en olivino, obtenidos para cada aminoácido **glicina**, **lisina**, **histidina**, **arginina** y **ácido aspártico** en cada pH utilizado (5, natural de cada aminoácido y 11) para el olivino.

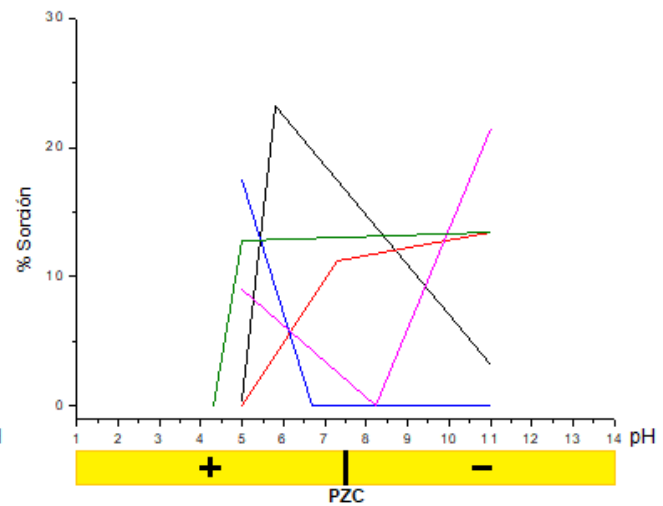


Figura 25. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción obtenidos para cada aminoácido **glicina**, **lisina**, **histidina**, **arginina** y **ácido aspártico** en cada pH utilizado (5, natural de cada aminoácido y 11) para el piroxeno.

Para la **plagioclasa** (Fig. 26) se observó que la glicina, la lisina y la arginina obtuvieron un porcentaje mayor de sorción cuando la superficie del mineral se encontraba cargado positivamente. Para la histidina y el ácido aspártico se observó que su sorción en esta superficie fue mayor cuando la plagioclasa se encontraba cargada negativamente en superficie.

Por otro lado, para la **komatiita** (Fig. 27) la glicina, la lisina, la histidina y el ácido aspártico mostraron tener un porcentaje mayor de sorción cuando la superficie de la roca se encontraba cargada positivamente. La arginina mostró tener una mayor sorción en la komatiita cuando la roca se encontraba en forma neutra.

En el caso de la **mezcla** conformada por olivino, piroxeno y plagioclasa (Fig. 28) se observó que la histidina, la arginina y el ácido aspártico se sorbieron en mayor porcentaje cuando la superficie de la mezcla se encontraba cargada positivamente mientras que la glicina y la lisina se sorbieron en mayor porcentaje cuando la superficie estaba cargada negativamente.

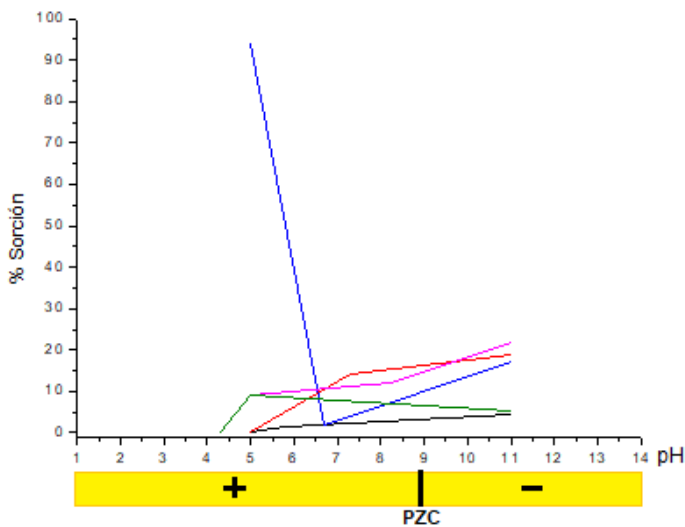


Figura 26. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción obtenidos para cada aminoácido **glicina**, **lisina**, **histidina**, **arginina** y **ácido aspártico** en cada pH utilizado (5, natural de cada aminoácido y 11) para la plagioclasa.

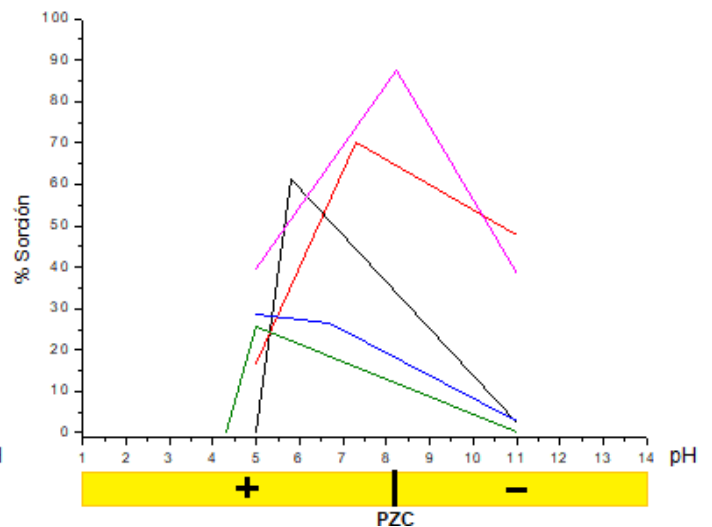


Figura 27. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción obtenidos para cada aminoácido **glicina**, **lisina**, **histidina**, **arginina** y **ácido aspártico** en cada pH utilizado (5, natural de cada aminoácido y 11) para la komatiita.

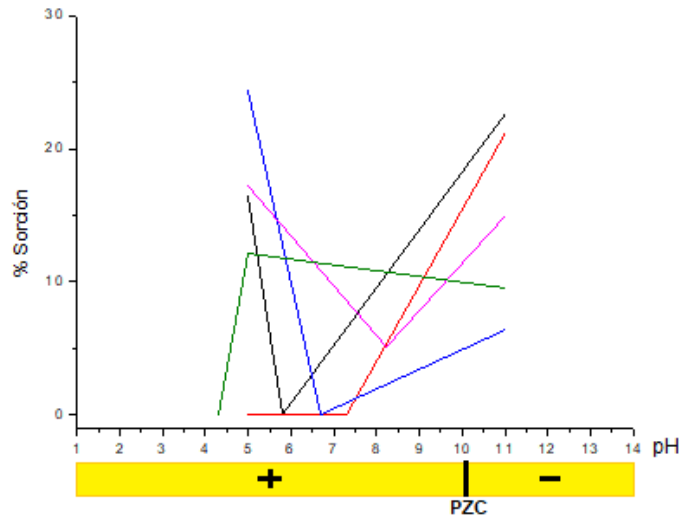


Figura 28. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción obtenidos para cada aminoácido **glicina**, **lisina**, **histidina**, **arginina** y **ácido aspártico** en cada pH utilizado (5, natural de cada aminoácido y 11) para la mezcla de olivino, piroxeno y plagioclasa.

Tomando en consideración lo anterior se puede decir que la komatiita usada en el trabajo funciona efectivamente como una superficie en la que las moléculas probadas pueden sorberse. Los cambios en el pH de las disoluciones modifican fuertemente el comportamiento de los compuestos sorbidos. Sin embargo, de manera general se puede notar que los aminoácidos básicos (Arginina, histidina y lisina) presentan mayor sorción en la komatiita respecto a aquéllos sin carga (glicina) o con carga negativa (ácido aspártico). Es importante resaltar que la muestra que se preparó con la mezcla del olivino, piroxeno y la plagioclasa intentaba simular una solución sólida con los componentes mayoritarios de la roca: la komatiita. Los resultados obtenidos para la komatiita y la mezcla de minerales difieren fuertemente, esto es debido muy probablemente a que los minerales en la komatiita se encuentran alterados, sobre todo el olivino como lo señalaron el análisis petrográfico y el de difracción de rayos X. Sin embargo, en este proyecto se quería trabajar con muestras naturales que reflejaran lo más posible un sistema natural y este es uno de los riesgos.

En términos de química prebiótica el comportamiento observado es relevante pues, por un lado, se ha logrado comprobar que hay sorción tanto en la roca komatiita como en la mezcla y

los minerales probados individualmente, por lo se puede sugerir que los aminoácidos presentes en un ambiente primitivo si podrían haber sido sorbidos en distintas superficies y por lo tanto ser concentrados, facilitando las reacciones posteriores.

3.7. Experimentos de sorción en simulación de corteza continental primigenia

Por otro lado, para la simulación de corteza continental se obtuvieron 60 combinaciones entre los tipos de materiales geológicos, los aminoácidos y las variaciones de pH usados. Para esta emulación los materiales geológicos fueron: A) dos minerales presentes en la tonalita que fueron usados individualmente (plagioclasa y cuarzo), B) roca (tonalita) y C) una mezcla de los dos primeros (plagioclasa 77.49% cuarzo 22.5%) que simula a la tonalita si sólo se encontrara compuesta por estos dos minerales mayoritarios.

En los próximos apartados se detallarán los resultados obtenido para cada uno de los valores utilizados de pH y los porcentajes de sorción obtenidos en cada una de las combinaciones mencionadas anteriormente.

3.7.1. pH ácido

Los resultados para la simulación de corteza continental modificando el pH de las disoluciones de los aminoácidos con una solución amortiguadora a pH 5.5 se describen a continuación (Fig. 29). Para la **plagioclasa** se encontró que el aminoácido que se sorbió en mayor porcentaje fue la lisina (18.7 %), posteriormente la histidina (13.4 %), seguida por la glicina (9.5 %) y el aminoácido que menor porcentaje de sorción mostró fue la arginina (3.3 %), el ácido aspártico no fue sorbido por la plagioclasa.

En el **cuarzo** el ácido aspártico resultó ser el que se sorbe en mayor cantidad (52.1 %), la lisina fue el segundo que más se sorbió (18.7 %), el tercero en orden fue la histidina (17.2 %) y el que resultó ser menos sorbido por el cuarzo fue la arginina (9.8 %), la glicina no mostró ser sorbida.

En el caso de la **tonalita** la lisina fue el único aminoácido que se logró sorber en un 8.1 %. Para la **mezcla** de minerales se observó que al igual que en el cuarzo, la lisina fue el aminoácido que mostró ser más sorbido (9.4 %), seguido de la arginina (2 %) y en último lugar se observó la sorción de arginina (1.8 %), en este caso no se registró que los aminoácidos glicina y ácido aspártico fueran sorbidos.

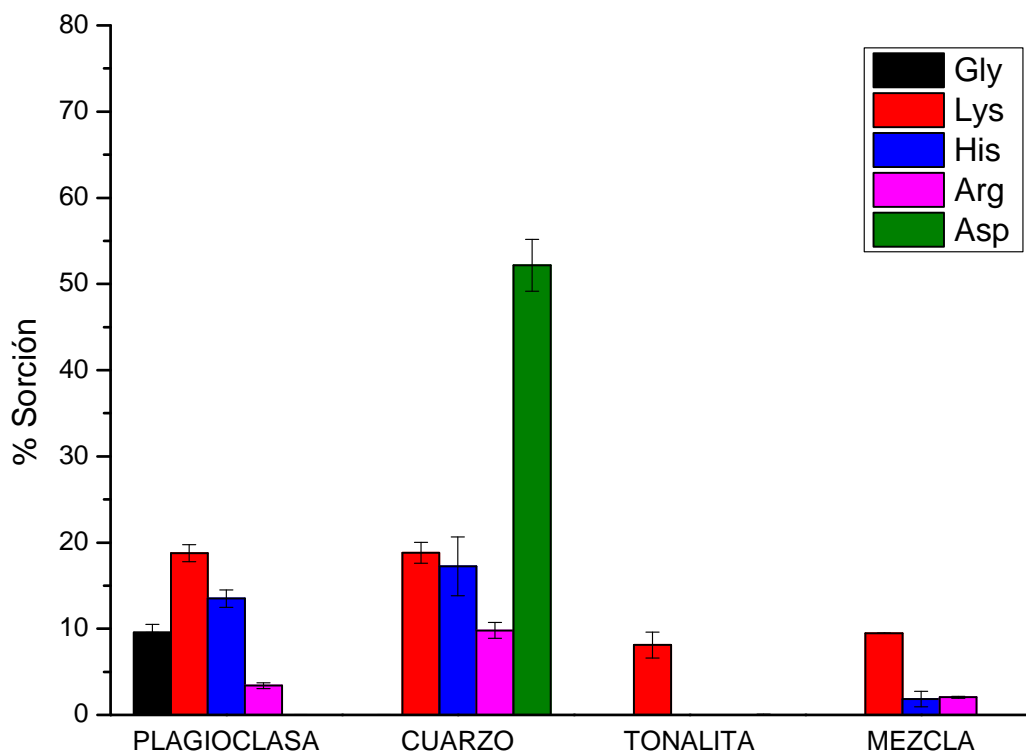


Figura 29. Gráfica del porcentaje de sorción de cada aminoácido sorbido en cada material geológico usado a pH 5.5 modificado con una solución amortiguadora.

3.7.2. pH natural

Para la simulación de corteza continental usando el pH natural de cada una de las disoluciones se registraron los siguientes resultados (Fig. 30). Para la **plagioclasa** se obtuvo que sorbió arginina más que otro aminoácido (29.9 %); en segundo lugar, se encontró la sorción de la glicina, y en último lugar fue sorbida la lisina (9.3 %); para la histidina y el ácido aspártico no se obtuvieron resultados de sorción.

En el **cuarzo** la arginina y la lisina fueron las moléculas que mostraron ser más sorbidas, se presentaron porcentajes de sorción muy cercanos para ambos aminoácidos (30.8 y 29.7 % respectivamente); la glicina resultó ser sorbida en una cantidad menor que los dos anteriores (12.6 %), seguida de la histidina; y al final se encontró el ácido aspártico (6.4 %).

Por otro lado, los resultados de los experimentos de sorción en la **tonalita** mostraron que el ácido aspártico fue el aminoácido que obtuvo un mayor porcentaje de sorción en la roca (61.4 %); secundariamente se encontró la sorción de la histidina (35.9 %), que fue seguida por la glicina (30.4 %), posteriormente la lisina (26 %) y por último la arginina (24.5 %).

Por último, en estos experimentos de sorción a pH natural de las disoluciones se presentan los obtenidos para la **mezcla**. Los resultados en orden del mayor porcentaje de sorción al menor fueron el ácido aspártico (19.2 %), la glicina (15.2 %), lisina (11.6 %) y por último la histidina (10.6 %); el único aminoácido que no mostró ser sorbido por la mezcla de los minerales plagioclasa y cuarzo fue la arginina.

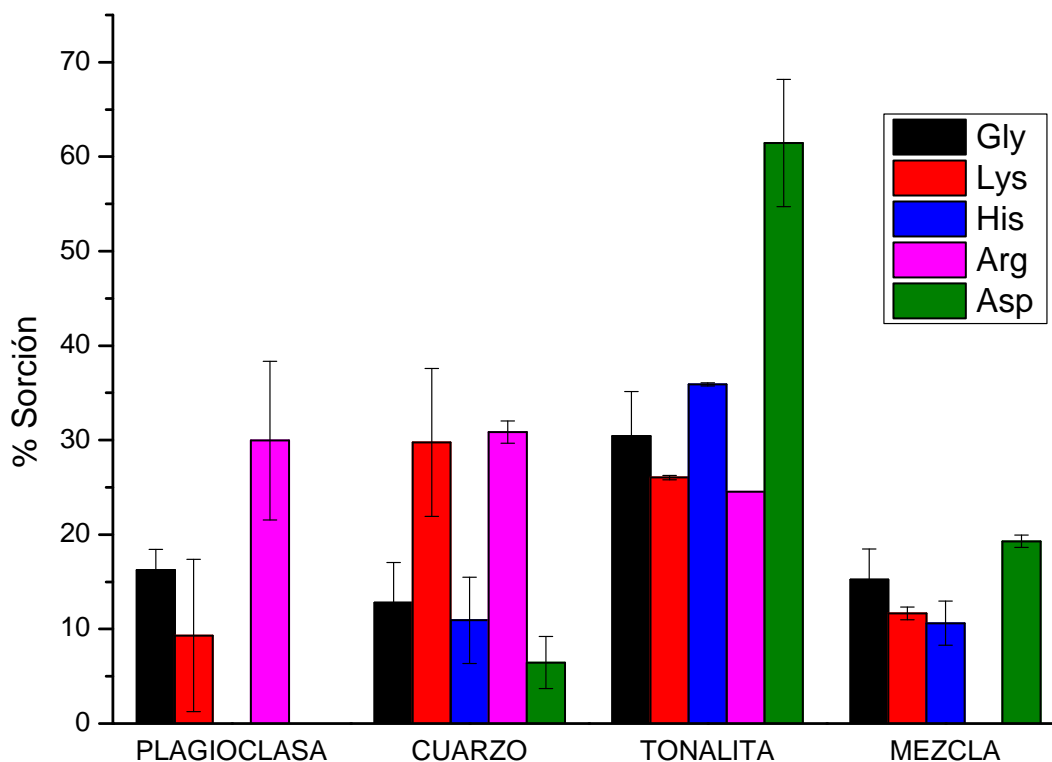


Figura 30. Gráfica del porcentaje de sorción de cada aminoácido sorbido en cada material geológico usado a pH natural de cada una de las disoluciones. Estos resultados corresponden a los experimentos de simulación de corteza continental primigenia.

3.7.3. pH básico

Por último, en los resultados obtenidos para los experimentos de sorción se muestran los de la serie de simulación de corteza continental primigenia a pH básico, en estos experimentos el pH natural de cada disolución fue modificado ajustándolo con una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) a una concentración 0.1 mol/L (Fig. 31). Primeramente, en el caso de la **plagioclasa** se obtuvo que la molécula más sorbida fue el ácido aspártico (33.1 %); seguido de la histidina (27.6 %), además se observó que los tres aminoácidos restantes fueron sorbidos en un porcentaje muy similar, glicina (24.5%), lisina y arginina (24.1 % para ambos).

Posteriormente, para el **cuarzo** se obtuvo que al igual que en la plagioclasa el ácido aspártico fue el aminoácido que logró ser sorbido en mayor porcentaje (48.4 %), seguido por la arginina (33.3 %); la histidina resultó ser la tercera molécula que fue sorbida (26.6 %), seguida de la glicina (24.3 %) mientras que la lisina resultó ser el aminoácido que se sorbió en menor porcentaje (22.1 %).

Por otra parte, los resultados de sorción en la **tonalita** mostraron que fueron dos aminoácidos los que se sorbieron más y en el mismo porcentaje, la arginina y el ácido aspártico (36.4 % para ambos casos); la glicina resultó ser la siguiente (32.3 %), luego se encontró la lisina (27.9 %) y por último la histidina (25.6 %).

Para la **mezcla** compuesta por plagioclasa y cuarzo el aminoácido que tuvo mayor porcentaje de sorción fue la glicina (24.2 %), seguida de la lisina y la arginina que se sorbieron en este material en un porcentaje muy cercano (23.8 y 23.4 % respectivamente) y la sorción de histidina fue el porcentaje más bajo que se encontró (10 %).

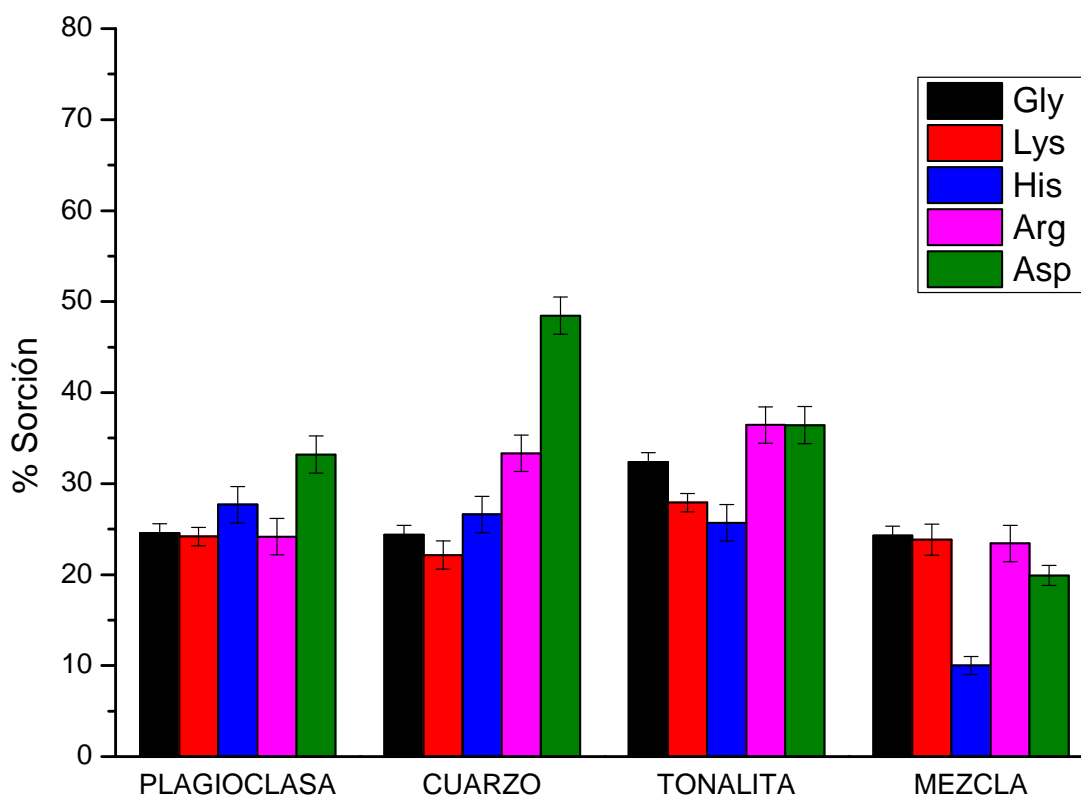


Figura 31. Gráfica del porcentaje de sorción de cada aminoácido sorbido en cada material geológico usado a pH básico (11) que fue modificado con una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 mol/L. Estos resultados corresponden a los experimentos de simulación de corteza continental primigenia a pH básico.

En el siguiente gráfico (Fig. 32) se muestran de forma general los porcentajes de sorción mostrados anteriormente (Figs. 29, 30 y 31) de cada uno de los aminoácidos en los materiales geológicos a los valores de pH establecidos para la simulación de corteza continental primigenia. Se muestra un diagrama en el que el color más oscuro expresa que se obtuvo un porcentaje de sorción mayor y el color blanco expresa que la sorción fue nula. En el pH ácido la lisina fue el aminoácido que más fue sorbido por la mayoría de las superficies usadas. Al usar el pH natural de las disoluciones la arginina y el ácido aspártico mostraron ser los aminoácidos con mayor porcentaje de sorción. Cuando el pH se modificó a básico fue el ácido aspártico el que fue sorbio con mayor porcentaje.

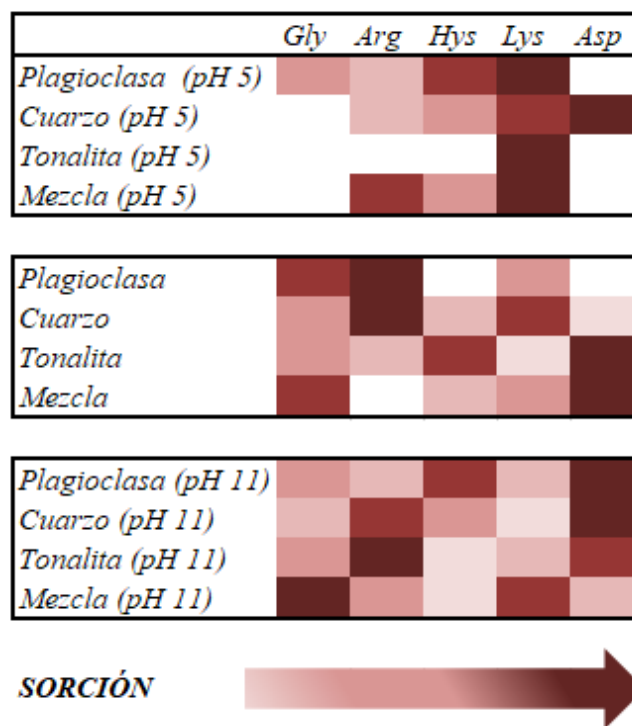


Figura 32. Gráfico de todos los experimentos de sorción realizados para la simulación de corteza continental. Se muestran todas las combinaciones (60) obtenidas entre materiales geológicos, aminoácidos y pH. Las variaciones de tono indican diferente sorción: menor (tono claro) o mayor sorción (tono oscuro).

Los sistemas que obtuvieron los mayores porcentajes de sorción fueron para el pH básico la combinación del cuarzo y el ácido aspártico (52.1 %), para el pH natural la tonalita y el ácido aspártico (61.4 %) y para el pH básico el cuarzo y el ácido aspártico (48.4 %).

3.8. Efecto del pH en la sorción de aminoácidos en la simulación de corteza continental primigenia

En las siguientes figuras (33, 34, 35, 36 y 37) se muestran gráficos de los porcentajes de sorción, obtenidos para cada aminoácido, en función de los valores de pH empleados en el trabajo; también se muestran la constante de ionización de los grupos amino (pK_{a1}), carboxilo (pK_{a2}) y la cadena radical (pK_{aR}), así como el punto isoeléctrico (PI) para cada uno de los aminoácidos con la finalidad de analizar la especie química presente en cada valor de pH usado y su porcentaje de sorción obtenido.

Para el caso de la sorción de **glicina** (Fig. 33) en cada material geológico para la simulación de corteza continental primigenia, se observa que al pH ácido se encuentra en forma neutra, al igual que cuando se mantiene el pH natural de la disolución. Además, el aminoácido se encuentra en forma negativa por la desprotonación del grupo carboxilo cuando se encuentra en un medio básico. En todos los casos, la plagioclasa, el cuarzo, la tonalita y la mezcla de minerales se observó que se obtuvo un porcentaje mayor de sorción de glicina estando la molécula en forma negativa.

La sorción de **lisina** (Fig. 34) mostró que, en la plagioclasa, la tonalita y la mezcla la sorción en mayor cuando es utilizado el pH básico y la molécula se encuentra cargada negativamente por la deprotonación del grupo carboxilo. En el caso de la sorción en cuarzo los resultados mostraron que el porcentaje mayor de sorción se obtuvo al utilizar el pH natural de la disolución.

Los resultados de la sorción de **histidina** (Fig. 35) mostraron una respuesta similar en la plagioclasa y el cuarzo, el mayor porcentaje de sorción se obtuvo usando el pH básico cuando la molécula se encuentra en forma negativa. Para los dos materiales geológicos restantes, la tonalita y la mezcla conformada por plagioclasa y cuarzo, se observó que el porcentaje más alto se obtuvo al usar el pH natural de la disolución, es decir se encuentra sin cargas.

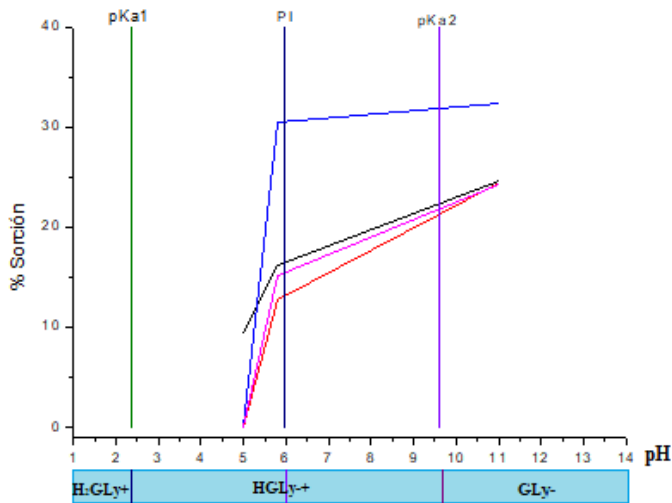


Figura 33. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción para glicina (Gly). En cada material geológico empleado **plagioclasa**, **cuarzo**, **tonalita** y **mezcla** en función de los tres valores de pH usados en el trabajo. También se muestran los valores del pKa 1, pKa 2 y punto isoeléctrico (PI) del aminoácido para indicar la especie química presente en cada valor de pH usado.

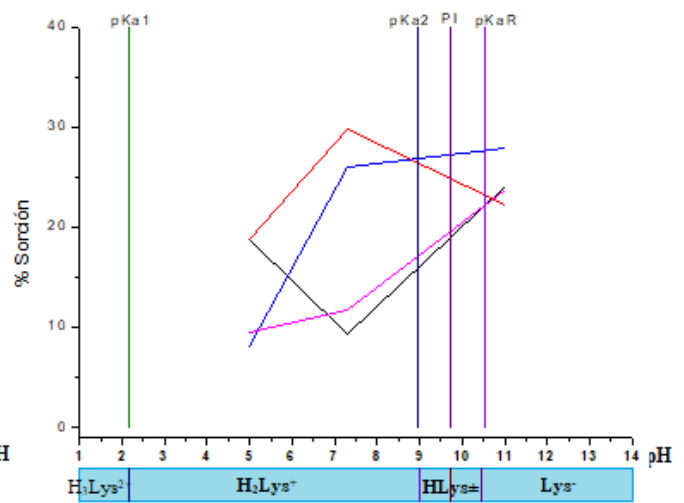


Figura 34. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción para lisina (Lys). en cada material geológico empleado **plagioclasa**, **cuarzo**, **tonalita** y **mezcla** en función de los tres valores de pH usados en el trabajo. También se muestran los valores del pKa 1, pKa 2, pKaR y punto isoeléctrico (PI) del aminoácido para indicar la especie química presente en cada valor de pH usado.

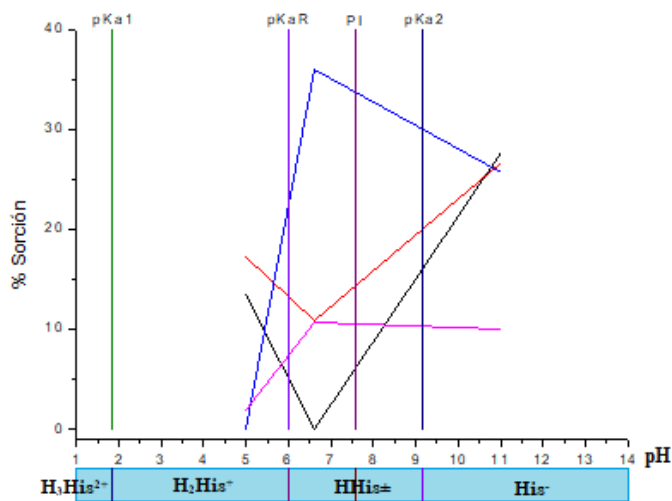


Figura 35. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción para histidina (His) en cada material geológico empleado **plagioclasa**, **cuarzo**, **tonalita** y **mezcla** en función de los tres valores de pH usados en el trabajo. También se muestran los valores del pKa 1, pKa 2, pKaR y punto isoeléctrico (PI) del aminoácido para indicar la especie química presente en cada valor de pH usado.

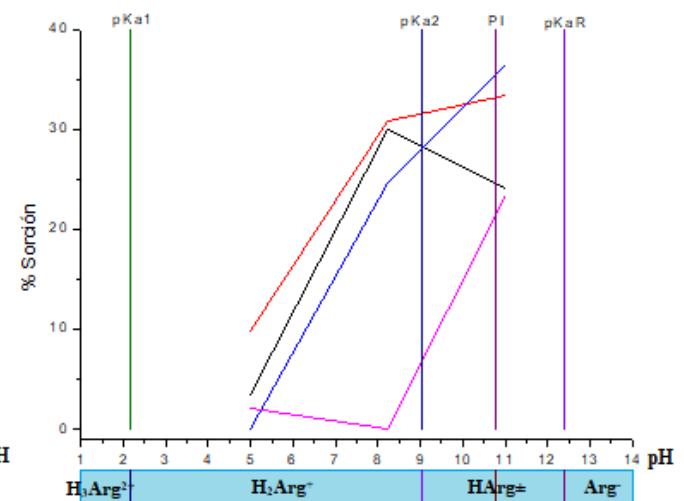


Figura 36. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción para arginina (Arg). en cada material geológico empleado **plagioclasa**, **cuarzo**, **tonalita** y **mezcla** en función de los tres valores de pH usados en el trabajo. También se muestran los valores del pKa 1, pKa 2, pKaR y punto isoeléctrico (PI) del aminoácido para indicar la especie química presente en cada valor de pH usado.

En cuanto a la **arginina** (Fig. 36) se observó que la sorción en cuarzo, tonalita y la mezcla mostró su mayor porcentaje cuando fue usado el pH básico con valor de 11, el aminoácido se encuentra neutro. Sólo en el caso de la plagioclasa se observó que el mayor porcentaje de sorción se obtuvo al usar el pH natural de la disolución y la arginina se encontraba cargada positivamente.

Para el **ácido aspártico** (Fig. 37) los resultados mostraron que para la tonalita y la mezcla se obtuvo una respuesta similar el menor porcentaje de sorción se obtuvo al usar el pH natural de la disolución y el mayor se obtuvo utilizando el pH ácido muy cercano al pKa del grupo radical (carboxilo beta). En el caso de la sorción de ácido aspártico en plagioclasa se observó que el mayor porcentaje de sorción se obtuvo al usar el pH básico y para la sorción en el cuarzo fue al usar el pH ácido (5).

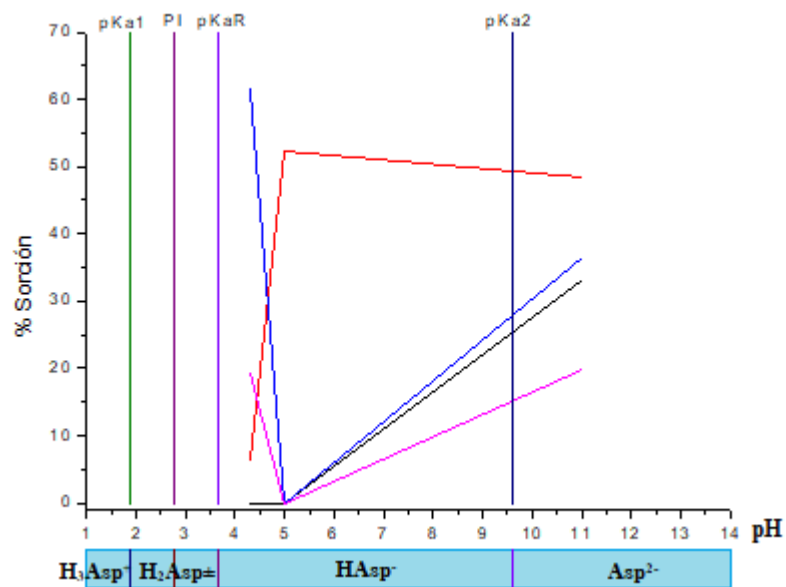


Figura 37. Gráfico donde se muestra los porcentajes de sorción para ácido aspártico (Asp). en cada material geológico empleado **plagioclasa**, **cuarzo**, **tonalita** y **mezcla** en función de los tres valores de pH usados en el trabajo. También se muestran los valores del pKa 1, pKa 2, pKaR y punto isoeléctrico (PI) del aminoácido para indicar la especie química presente en cada valor de pH usado.

3.9. Efecto del pH en las superficies del material geológico en simulación de corteza

En los siguientes gráficos (Figs. 38, 39, 40 y 41) se muestran los porcentajes de sorción obtenidos para cada aminoácido en función de los tres valores de pH utilizados para cada material geológico empleado, para la simulación de corteza continental primigenia. En cada una de las figuras se muestra el punto de carga de cero (PZC) obtenido para: plagioclasa, cuarzo, tonalita y mezcla de plagioclasa y cuarzo.

Primeramente, los resultados de sorción de aminoácidos en **plagioclasa** (Fig. 38) indican que la sorción de las moléculas glicina, lisina, histidina, ácido aspártico fue mayor de al pH básico cuando la superficie del mineral se encontraba cargada negativamente. La arginina por otra parte mostró mayor capacidad de ser sorbida por la plagioclasa cuando su superficie se encontraba cargada positivamente.

Para la sorción de **cuarzo** (Fig. 39) los resultados mostraron que la sorción de glicina, lisina, histidina y arginina fueron mayores cuando la superficie de este mineral se encontraba cargada negativamente. El único aminoácido que mostró ser sorbido mayormente mientras el cuarzo se encontraba cargado positivamente fue el ácido aspártico.

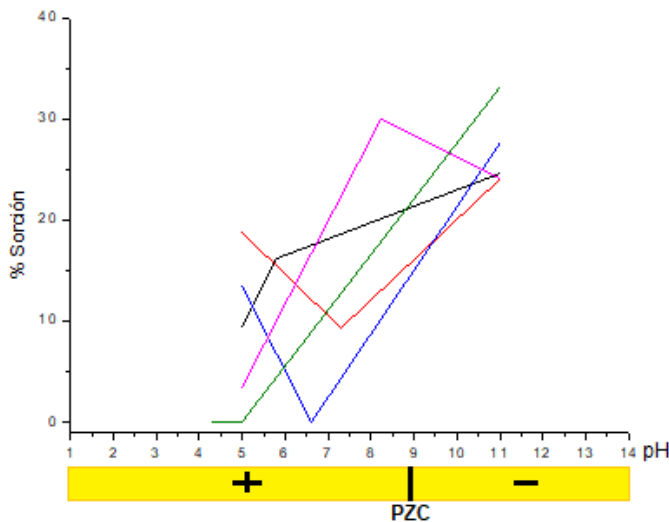


Figura 38. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción obtenidos para cada aminoácido **glicina**, **lisina**, **histidina**, **arginina** y **ácido aspártico** en cada pH utilizado (5, natural de cada aminoácido y 11) para la plagioclasa.

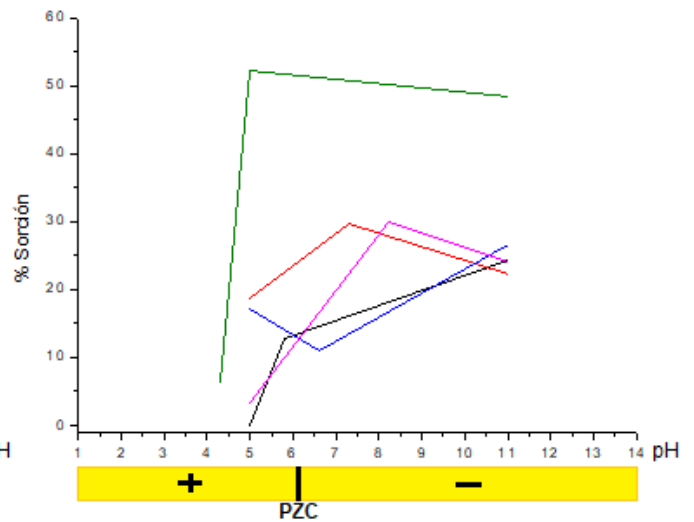


Figura 39. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción obtenidos para cada aminoácido **glicina**, **lisina**, **histidina**, **arginina** y **ácido aspártico** en cada pH utilizado (5, natural de cada aminoácido y 11) para el cuarzo.

En cuanto a la **tonalita** (Fig. 40) se observó que los aminoácidos glicina, lisina, histidina y arginina fueron sorbidos en la roca en mayor porcentaje cuando la superficie se encontraba cargada negativamente y el ácido aspártico tuvo mayor capacidad de ser sorbido por este material geológico cuando se encontraba cargado positivamente.

Por último, para la **mezcla** de los minerales plagioclasa y cuarzo (Fig. 41) los resultados mostraron que la glicina, la lisina y la arginina tienen una mayor capacidad de ser sorbidos por ambos minerales cuando se encuentran cargados negativamente. La histidina mostró el mayor porcentaje de sorción cuando se utilizó el pH natural de la disolución y este valor coincidió con el punto de carga cero de esta mezcla. El ácido aspártico por otro lado mostró que puede ser sorbido de manera favorable al pH natural de la disolución y a pH básico ya que en ambos se observó ser mayor su porcentaje de sorción que utilizando un pH de 5.

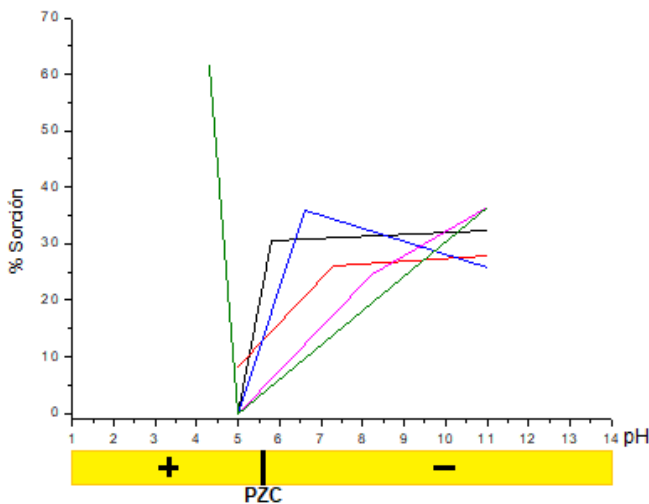


Figura 40. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción obtenidos para cada aminoácido **glicina**, **lisina**, **histidina**, **arginina** y **ácido aspártico** en cada pH utilizado (5, natural de cada aminoácido y 11) para la tonalita.

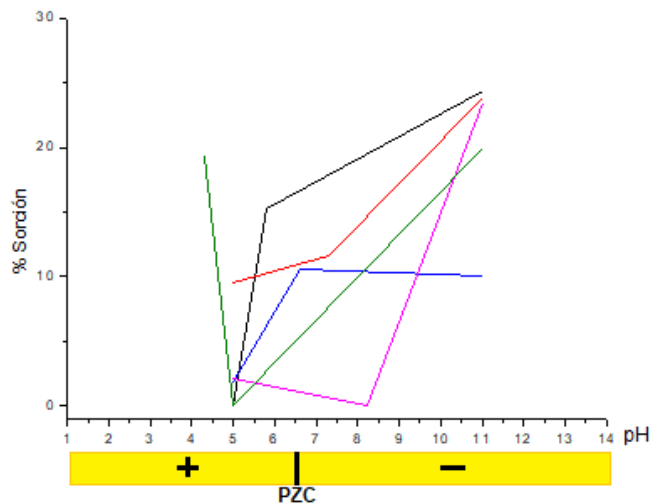


Figura 41. Gráfico donde se muestran los porcentajes de sorción obtenidos para cada aminoácido **glicina**, **lisina**, **histidina**, **arginina** y **ácido aspártico** en cada pH utilizado (5, natural de cada aminoácido y 11) para la mezcla de plagioclasa y cuarzo.

Los resultados obtenidos hasta este punto indican que la tonalita usada en el trabajo es capaz de sorber moléculas orgánicas cuando el pH ambiental es básico. En el caso de las disoluciones a las que no se les modificó el pH todos los aminoácidos se unieron a esta

superficie. Por ellos se sugiere que la corteza continental también pudo contribuir como superficie concentradora de estas moléculas en el proceso de evolución química.

3.10. Cinéticas de sorción

Después de observar que la komatiita y la tonalita si son capaces de sorber compuestos orgánicos como los aminoácidos se realizaron las cinéticas de sorción en las rocas para observar su interacción con cada aminoácido usado en este trabajo. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Primero se muestran los resultados de las cuatro cinéticas de sorción obtenidas para la komatiita (Fig. 42), debido a que el ácido aspártico fue el único aminoácido que no mostró ser sorbido por la roca no se realizó el experimento correspondiente para esta molécula. Posteriormente, se muestran los resultados de las cinéticas de sorción para la tonalita (Fig. 43). Cabe aclarar que los experimentos de cinéticas de sorción fueron elaborados con las disoluciones a su pH natural correspondiente, por lo tanto, únicamente se muestran estos resultados, es decir en esta parte no se realizaron los cambios de pH, como en los experimentos de sorción para la simulación de cortezas primigenias mostrados anteriormente. La concentración utilizada fue la misma que para los experimentos de sorción (1×10^{-4} mol/L).

3.10.1. Cinéticas de sorción en komatiita

Los resultados obtenidos muestran que para la glicina (Fig. 42 A) son suficientes 60 minutos para que el máximo de sorción (en porcentaje) se alcance, mientras que para la lisina (Fig. 42 B) este máximo (porcentaje) se alcanzó a los 45 minutos. En el caso de la histidina (Fig. 42 C) el valor máximo de sorción (porcentaje) fue obtenido desde los 10 minutos ya que en los datos posteriores se observa que se mantuvieron estables y prácticamente no cambiaron. La arginina (Fig. 42 D) mostró que puede ser sorbida (porcentaje) por la komatiita en un máximo de 60 minutos.

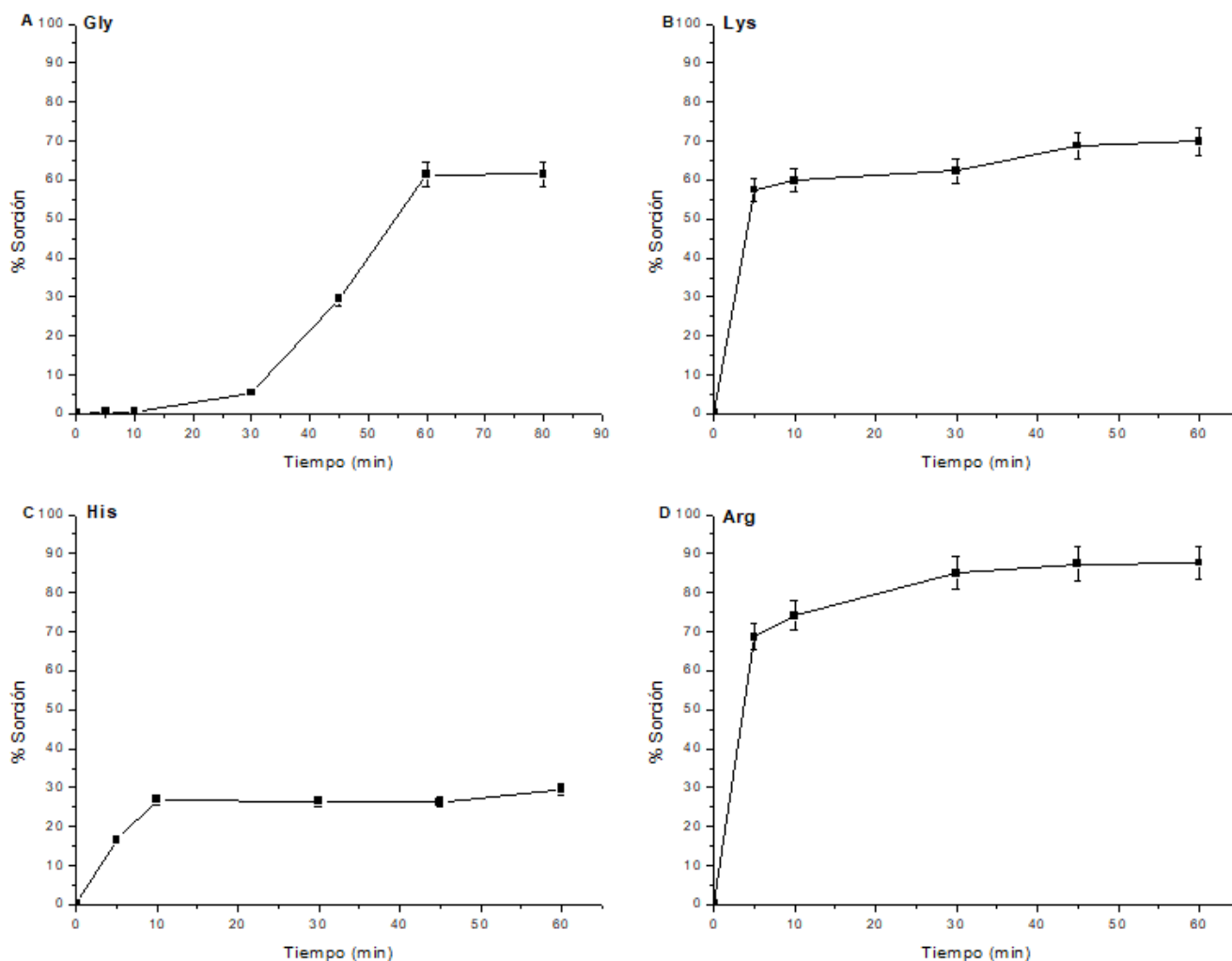


Figura 42. Gráficos de las cinéticas de sorción de cada uno de los aminoácidos en komatiita. Se muestran los resultados de: A) glicina (Gly), B) lisina (Lys), C) histidina (His) y D) arginina (Arg).

Como se puede observar los resultados muestran que en el caso de las sorciones de los aminoácidos glicina, lisina, histidina y arginina es posible encontrar el mismo porcentaje de sorción en una hora que luego de agitar 24 horas.

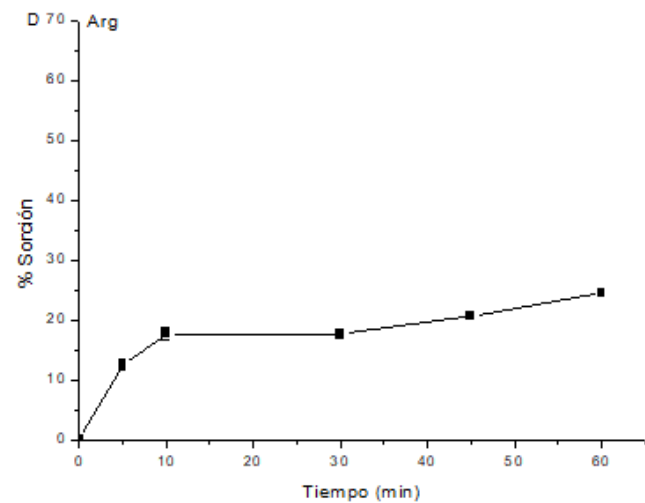
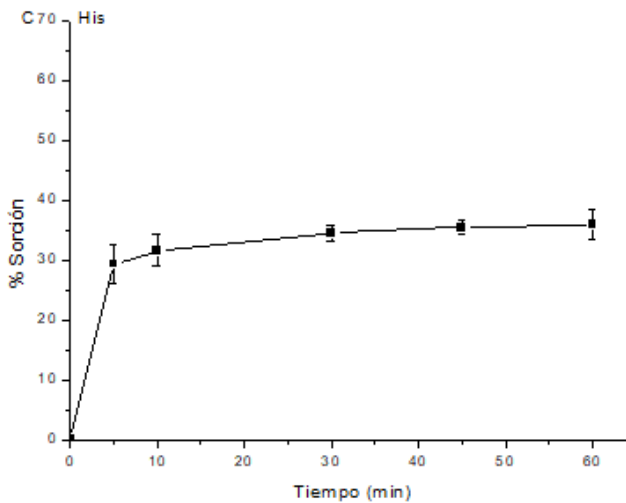
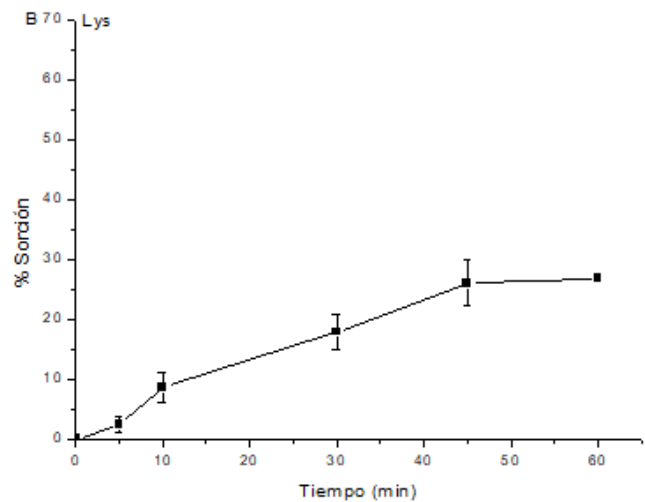
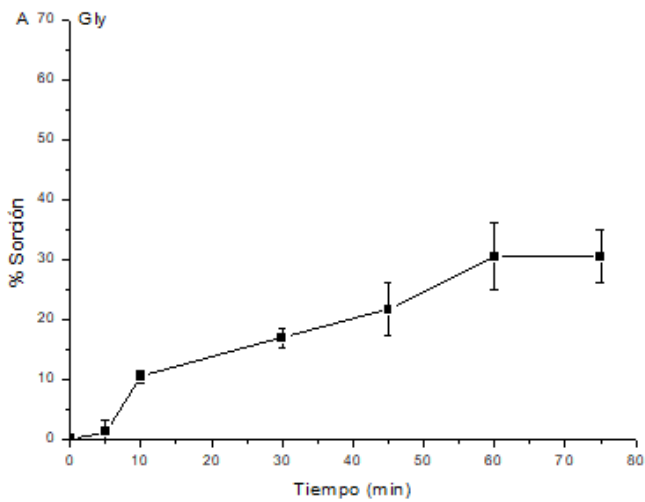
3.10.2. Cinéticas de sorción en tonalita

A continuación, se muestran los resultados de las cinéticas de sorción obtenidas para la tonalita (Fig. 43).

Se observó que la glicina, lisina, histidina y arginina pueden ser sorbidas en su porcentaje máximo en 60 minutos, mientras que para el ácido aspártico se requirieron de 120 minutos para

obtener este valor. Además, para el ácido aspártico se obtuvo una respuesta distinta, se realizaron varias repeticiones del experimento para verificar los datos.

Sin embargo, no se debe perder de vista el hecho de que trabajar con una mezcla de minerales es por demás complejo y debido a que no hay ningún antecedente se su posible comportamiento los datos aquí obtenidos son el primer esfuerzo por tratar de comprender su interacción con moléculas orgánicas.



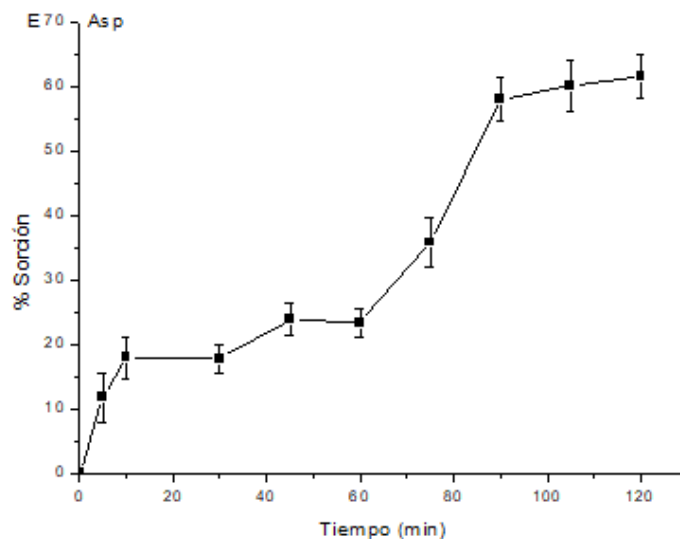


Figura 43. Gráficos de las cinéticas de sorción de cada uno de los aminoácidos en tonalita. Se muestran los resultados de: A) glicina (Gly), B) lisina (Lys), C) histidina (His), D) arginina (Arg) y E) ácido aspártico.

3.11. Isotermas de sorción

Las isotermas de sorción son modelos que se utilizan para describir el proceso de sorción de las moléculas sobre las superficies. En esta tesis, además de las cinéticas de sorción se realizaron isotermas con los aminoácidos que mostraron ser más sorbidos, para la komatiita fue la arginina y para la tonalita fue el ácido aspártico. Con los datos obtenidos se realizaron gráficos para tres modelos diferentes en ambos casos.

a = cantidad de soluto sorbida (mmol soluto/g adsorbente)

C_e = concentración al equilibrio (concentración inicial/concentración adsorbida)

a_m = adsorción máxima

$1/n$ = constante que representa la velocidad de saturación del adsorbente

m = constante que indica la capacidad de adsorción y afinidad del adsorbato por el adsorbente

3.11.1. Isoterma de adsorción de Henry

En este modelo de isoterma se obtuvo un ajuste de 0.9789 en el caso de la adsorción de arginina en komatiita y 0.8998 para la adsorción de ácido aspártico en tonalita (Figs 44 y 45).

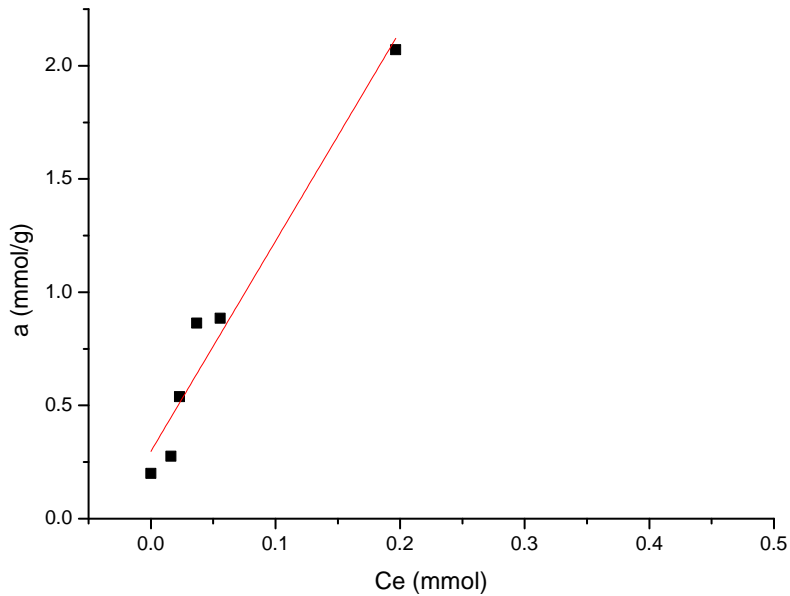


Figura 44. Isotherma de adsorción de Henry para el sistema komatiita-arginina.

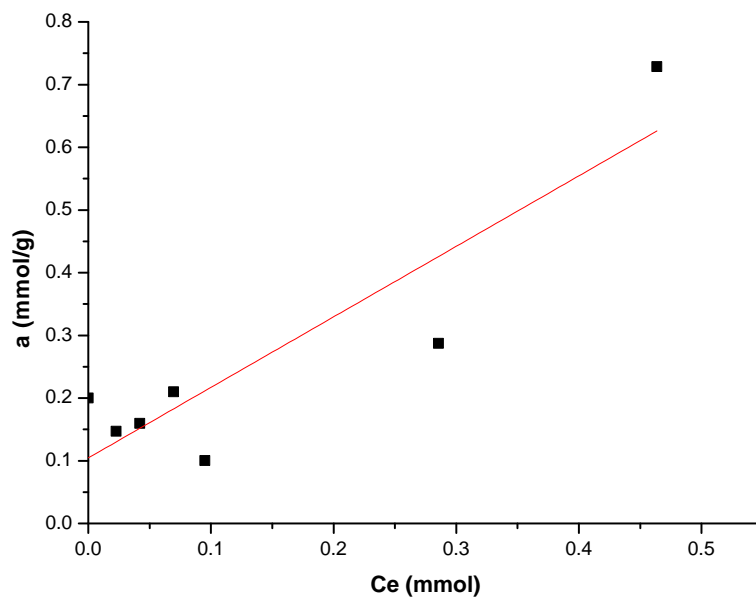


Figura 45. Isotherma de adsorción de Henry para el sistema tonalita- ácido aspártico.

3.11.2. Isotherma de adsorción de Langmuir

También se buscó ajustar los datos al modelo de Langmuir (Figs 46 y 47); este es un modelo empírico que, aunque originalmente se desarrolló para describir el proceso de adsorción

en una interface gas-sólido también ha sido utilizado para la interface líquido-sólido. Se asume que la adsorción de la molécula de interés es en una monocapa, lo cual sólo puede ocurrir con adsorbentes que tengan un número finito de sitios que son equivalentes e idénticos. El modelo de Langmuir se refiere a adsorción homogénea (Foo y Hameed, 2010).

Los resultados de este modelo para la sorción de arginina en komatiita arrojaron que la constante de Langmuir resultó con un valor de $K= 32.4$ y el coeficiente de correlación fue de 0.966.

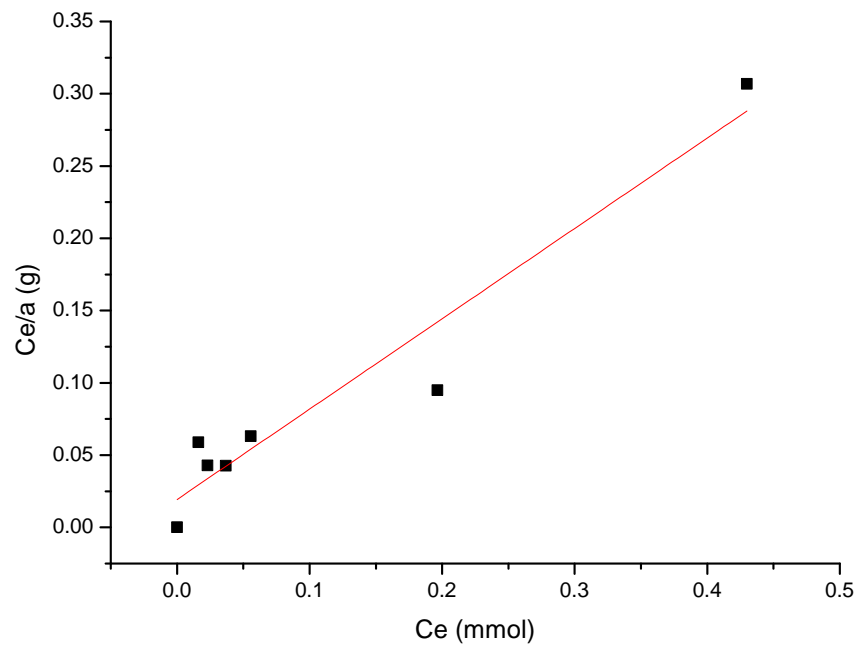


Figura 46. Isotherma de adsorción de Langmuir para el sistema komatiita-arginina.

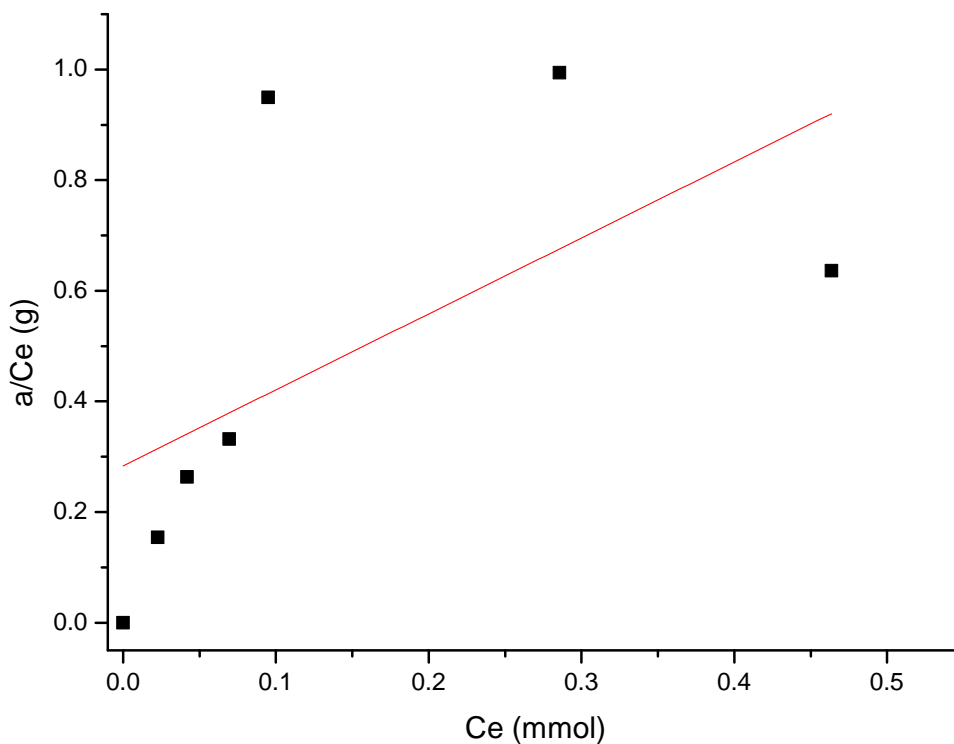


Figura 47. Isotherma de adsorción de Langmuir para el sistema tonalita-ácido aspártico.

3.11.3. Isothermas de adsorción de Freundlich

El modelo de Freundlich (Figs. 48 y 49) describe un adsorción no ideal e irreversible, además no es restrictivo a la formación de una monocapa, este modelo puede ser aplicado a una adsorción en multicapas con una distribución no uniforme de adsorción también. En el modelo de Freundlich se puede asumir que la cantidad de molécula adsorbida es la suma de la adsorción en todos los sitios (Foo y Hameed, 2010).

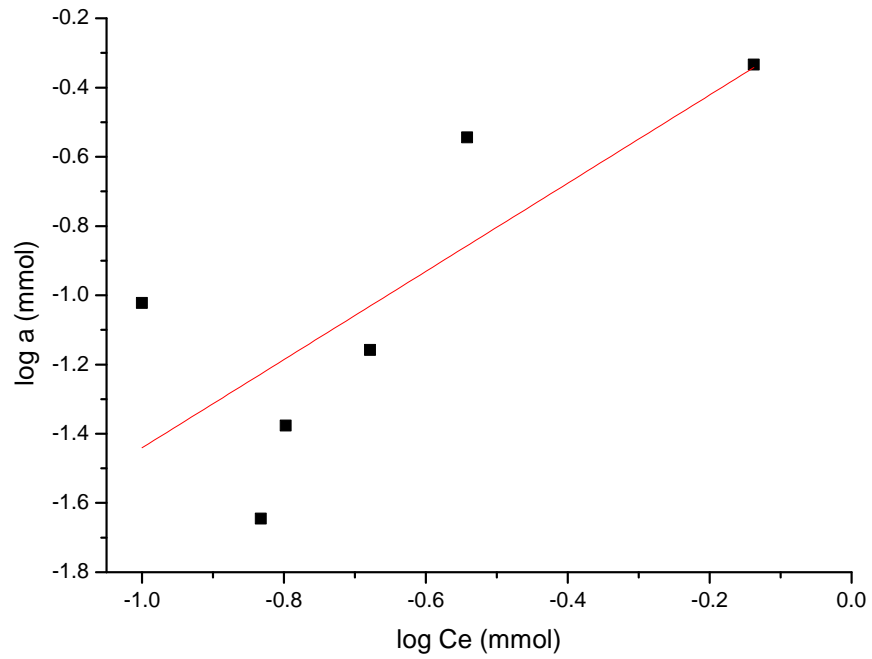


Figura 48. Isotherma de adsorción de Freundlich para el sistema komatiita- arginina.

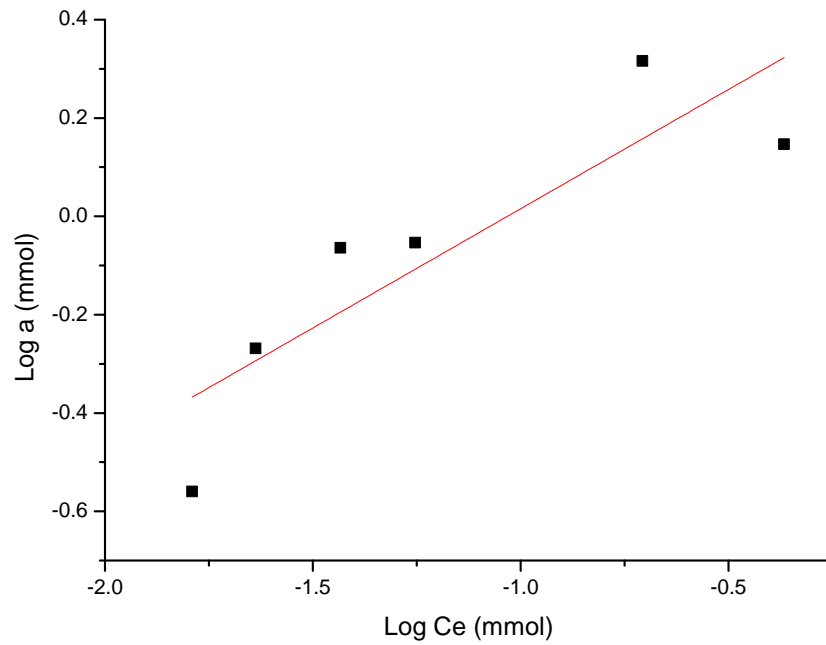


Figura 49. Isotherma de Freundlich para el sistema tonalita-ácido aspártico.

Como puede observarse, ninguno de los modelos probados de isoterma se pudo ajustar completamente a los datos experimentales. Esto debido a que los modelos han sido desarrollados para entender la interacción entre una molécula y una superficie con una sola naturaleza, en este caso se tenían diferentes fases minerales que conforman la superficie de la roca. Sin embargo, se realizaron para poder elucubrar más acerca del proceso de sorción entre los aminoácidos usados y las rocas empleadas.

3.12. Los silicatos

La mayoría de los minerales que conforman tanto la corteza continental como la oceánica son silicatos. El bloque básico de construcción de todos los silicatos es el tetraedro de sílice compuesto por un átomo de sílice y cuatro átomos de oxígeno, la carga neta de este poliedro es de -4 que puede balancearse con la presencia de iones como hierro (Fe^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), calcio (Ca^{2+}), aluminio (Al^{2+}), entre otros (Besoain, 1970). El tetraedro de sílice puede tener diferentes formas de organización uniéndose entre ellos por los vértices, nunca por las caras o las aristas. De estas combinaciones provienen las diferentes estructuras o tipos de silicatos (Douglas and Alexander, 1994).

Cada uno de los tipos de silicatos poseen características químicas diferentes, en los olivinos (nesosilicatos) los cationes (Fe^{2+} y Mg^{2+}) no se encuentran protegidos por los tetraedros de sílice, el hierro ferroso puede pasar a férrico y el magnesio comúnmente tiende a coordinarse con grupos OH, el olivino es un mineral muy reactivo en superficie por lo que rápidamente puede desaparecer en condiciones de meteorización ácida.

En el piroxeno (inosilicatos) los tetraedros de sílice forman cadenas sencillas, en las cuales dos oxígenos de cada tetraedro están unidos a dos silicios y sus valencias están satisfechas, el resto de los oxígenos tienen valencias no saturadas (SiO_3) por lo que pueden unirse a otros cationes o a grupos funcionales que posean una carga positiva como el grupo amino de los aminoácidos o los grupos radicales que pueden poseer carga positiva como es el caso de la histidina, arginina y lisina.

El cuarzo (tectosilicato) los tetraedros de sílice están constituyendo un edificio trifimensional. Todos los oxígenos de los tetraedros están compartidos por otros dos tetraedros.

En los feldespatos o plagioclasas parte del silicio se encuentra reemplazado por aluminio (Al^{2+}) lo que provoca deficiencias de carga positiva que puede estar compensada con cationes

como K^+ , Ca^+ , St^+ y Na^+ . Las plagioclasas además son fácilmente destruidas por soluciones ácidas liberando potasio y calcio.

Los filosilicatos en el que se encuentran las micas, serpentinas, arcillas, etc. forman capas de tetraedros de sílice que comparten tres oxígenos de los vértices y uno superior apical que queda libre. Esta se une con otra capa de octaedros en los cuales en catión central es el aluminio. Un silicato laminar típico puede ser una combinación de tetraedros y octaedros unidos a través de una capa de oxígenos libres. En un plano se comparten dos de tres oxígenos entre el Si y el otro catión y en otro se comparten uno de tres, Los oxígenos que no tienen satisfecha su carga pueden completarla con iones H formando grupos OH (Adams, 1995).

Como se refirió anteriormente todos los silicatos se encuentran conformados por el tetraedro de sílice que posee una carga negativa gracias a los oxígenos. En superficie estos átomos quedan expuestos y buscan compensar su carga atrayendo protones (H^+) del medio y forman grupos OH. Sin embargo, también podrían atraer moléculas que se encuentran cargadas positivamente por ejemplo en el caso del grupo amino de todos los aminoácidos o los grupos o cadenas radicales de algunos que son capaces de cargarse positivamente. Además de esto los minerales máficos como el olivino y el piroxeno contienen en su estructura iones metálicos con los que podría existir interacción con los aminoácidos. Como en el trabajo realizado por Escamilla-Roa y Moreno, (2012) en el cual estudiaron la posible interacción entre el olivino específicamente forsterita con la glicina, este estudio teórico mostró que la glicina es fuertemente adsorbida por la forsterita por la interacción entre del grupo carboxilo y amino con el Mg^{2+} , por lo la adsorción se da principalmente por quimisorción. Algo similar podría estar sucediendo entre los minerales máficos y la roca máfica que se utilizaron en este trabajo, sin embargo, hacen falta más estudios para poder determinarlo.

3.13. Relevancia en química prebiótica

Los minerales debieron haber jugado un papel predominante en el proceso de evolución química. Aunque ahora existen aproximadamente 4300 minerales en nuestro planeta (Hazen et al., 2008) en los estudios de química prebiótica es necesario elegir minerales que hayan estado presentes cuando dicho proceso ocurrió (Zaia, 2012). Durante muchos años se ha estado realizando investigación sistemática sobre el papel de jugaron ciertas superficies como concentradoras de compuestos orgánicos en general; especial atención se ha dado a estudiar el rol

de arcillas en estos procesos. Zaia en el 2012 realizó una revisión y encontró que la arcilla que más se ha usado es la montmorillonita de sodio (i.e. Benetoli et al., 2007; Lailach et al., 1968; Pucci et al., 2010; Rishpon et al., 1982; entre otros).

Lambert y colaboradores (2009) en una revisión exhaustiva muestran que han sido usados una serie de minerales para probar la adsorción de aminoácidos en diferentes superficies. Estas superficies van desde arcillas, zeolitas, óxidos hierro e incluyen el uso de monocristales también.

Sin embargo, es necesario incorporar en estos estudios escenarios más realistas y complejos. Ello conlleva un riesgo que hay que tener siempre presente. Schoonen y colaboradores (2004) ya señalaban que deben ser considerados una serie de factores cuando se utilizan minerales naturales. Zaia (2012) hace hincapié en que los minerales son complejos, y que las muestras naturales varían en su composición, lo que incluye pequeñas diferencias (a nivel de impurezas), o grandes cambios (pueden modificarse incluso las fases presentes en los minerales). Tomando esto en consideración es evidente que el uso de superficies más complejas, como las que se usaron en este trabajo es aún más desafiante. Por ello, se hicieron las caracterizaciones semicuantitativas de los minerales, para tener una idea del material con que se trabajó. También por ello se realizaron estudios de adsorción de los aminoácidos sobre algunos minerales (los componentes principales de las rocas) para de esta manera entender a qué mineral se debía la mayor adsorción.

También, cabe resaltar que la finalidad de este trabajo fue investigar si algunas superficies, con composición análoga a la de las cortezas primigenias podían actuar como concentradores de aminoácidos. Los resultados sugieren que tanto las komatiitas, como las tonalitas, en diferente medida, son capaces de sorber los aminoácidos utilizados en estos experimentos. Del mismo modo, las otras superficies usadas, olivino, piroxeno, plagioclasa, cuarzo también fueron capaces de sorber este tipo de moléculas orgánicas.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la sorción de cinco aminoácidos glicina (Gly), lisina (Lys), histidina (His), arginina (Arg) y ácido aspártico (Asp) en rocas de composición análoga a la de rocas antiguas que pudieron haber estado presentes en las cortezas oceánica y continental primigenias como las komatiitas y las tonalitas. Los resultados mostraron que efectivamente la komatiita y la tonalita que fueron usadas en esta tesis son capaces de sorber aminoácidos.

En las condiciones usadas en estos experimentos las rocas mostraron ser capaces de concentrar moléculas orgánicas como los cinco aminoácidos empleados. En el caso de la komatiita al pH natural de las disoluciones se observó como el mejor escenario para la sorción de todos los aminoácidos. En el caso de la tonalita la sorción al pH natural y a pH básico fueron casos en los que se obtuvieron mejores resultados. Además la tonalita mostró mejor adsorción del ácido aspártico comparada con la komatiita y esta última resultó más eficiente en la sorción de la arginina.

Es importante recalcar que se obtuvieron resultados que son muy importantes en el área de la química prebiótica, ya que este trabajo incorpora la variable de la complejidad mineralógica (tal es el caso de las rocas que se usaron) pensando en proponer un modelo que pueda reflejar la complejidad de la naturaleza y que sea lo más fiel a un escenario prebiótico geológicamente plausible. Sin embargo, no se debe perder de vista que realizar experimentos de sorción en rocas resulta más complicado que hacerlo en minerales. Es importante acotar que la komatiita y la tonalita resultaron posibles concentradores en las condiciones de pH, concentración y tamaño de partícula usadas en este trabajo.

Además, se pudo observar que sí existe una diferencia entre usar una mezcla de minerales que se encuentran embebidos en una matriz y usar los minerales de forma individual o en una mezcla artificial.

La komatiita por ejemplo resultó tener un porcentaje mayoritario de una serpentina producto de la alteración de los olivinos originales que se encontraban en ella, lo que muy posiblemente le confirió que resultara mejor en la sorción que la mezcla y que los minerales usados individualmente. Una respuesta similar se encontró en la tonalita ya que ésta posee una

mica que puede tener inferencias en la sorción de los aminoácidos a diferencia de los minerales usados por separado y la mezcla que se usó para simular si sólo contuviera plagioclasa y cuarzo.

La realización de esta tesis representa un esfuerzo para abrir una nueva vertiente en el campo de la química prebiótica. Si bien los resultados dan respuesta positiva a la pregunta inicial de si las rocas de composición similar a las cortezas primigenias son capaces de sorber compuestos orgánicos importantes para los seres vivos, también deja nuevas preguntas de investigación abiertas y trabajos futuros donde se pueden implementar nuevas variables y utilizar metodologías que ayuden a dilucidar a nivel más fino qué papel pudieron tener las superficies complejas en la Tierra primitiva. Este papel debió haber ayudado a la formación de macromoléculas biológicas y al final del camino dio origen a los seres vivos.

4.1. Perspectivas

En los estudios de química prebiótica se requiere ir avanzando en los modelos que se prueban. Por ellos, es necesario que en los estudios de adsorción se incorporen otras variables en este modelo, ello implica la inclusión de ambientes con cambios de fuerza iónica (salinidad), la modificación del tamaño de grano en los minerales y experimentos de coadsorción (dos o más aminoácidos). También se propone el uso de otras técnicas que permitan atender a detalle el proceso de sorción de los aminoácidos en una de las superficies. Estas técnicas incluyen el uso de espectroscopia de infrarrojo, Raman y microscopía.

REFERENCIAS

- Adams, M., 1995. Fundamentos de química de suelos. CDCH UCV.
- Aitken, B.G., Echeverría, L.M., 1984. Petrology and geochemistry of komatiites and tholeiites from Gorgona Island, Colombia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 86, 94–105. <https://doi.org/10.1007/BF00373714>
- Alvarez-Silva, M., Mirnezami, M., Uribe-Salas, A., Finch, J., 2010. Point of zero charge, isoelectric point and aggregation of phyllosilicate minerals. *Can. Metall. Q.* 49, 405–410.
- Arndt, N., Lesher, C.N., 2004. Komatiite. *Encycl. Geol.* Elsevier 260–268.
- Baaske, P., Weinert, F.M., Duhr, S., Lemke, K.H., Russell, M.J., Braun, D., 2007. Extreme accumulation of nucleotides in simulated hydrothermal pore systems. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 104, 9346–9351.
- Benetoli, L.O., de Souza, C.M., da Silva, K.L., de Souza, I.G., de Santana, H., Paesano, A., da Costa, A.C., Zaia, C.T.B., Zaia, D.A., 2007. Amino acid interaction with and adsorption on clays: FT-IR and Mössbauer spectroscopy and X-ray diffractometry investigations. *Orig. Life Evol. Biospheres* 37, 479–493.
- Berg, J.M., Stryer, L., Tymoczko, J.L., 2007. *Bioquímica*. Reverté.
- Besoain, E., 1970. *Curso de Mineralogía de suelos*. Ediciones Inst. Interam. Defic. Agríc. 1.
- Brack, A., 2007. From Interstellar Amino Acids to Prebiotic Catalytic Peptides: A Review. *Chem. Biodivers.* 4, 665–679. <https://doi.org/10.1002/cbdv.200790057>
- Brack, A., 2006. Clay Minerals and the Origin of Life. *Dev. Clay Sci.* 1, 379–391.
- Braun, D., Libchaber, A., 2004. Thermal force approach to molecular evolution. *Phys. Biol.* 1, P1.
- Bruylants, G., Bartik, K., Reisse, J., 2011. Prebiotic chemistry: a fuzzy field. *Comptes Rendus Chim.* 14, 388–391.
- Budin, I., Szostak, J.W., 2010. Expanding roles for diverse physical phenomena during the origin of life. *Annu. Rev. Biophys.* 39, 245–263.
- Calvin, M., 1964. Chemical evolution.
- De la Vega, M., 2002. *Problemas de Ingeniería de puesta a tierra*.
- Deamer, D.W., Dworkin, J.P., 2005. Chemistry and physics of primitive membranes, in: *Prebiotic Chemistry*. Springer, pp. 1–27.
- Ding, X., Henrichs, S.M., 2002. Adsorption and desorption of proteins and polyamino acids by clay minerals and marine sediments. *Mar. Chem.* 77, 225–237.
- Dobson, C.M., Ellison, G.B., Tuck, A.F., Vaida, V., 2000. Atmospheric aerosols as prebiotic chemical reactors. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 97, 11864–11868.
- Donaldson, D., Tervahattu, H., Tuck, A., Vaida, V., 2004. Organic aerosols and the origin of life: An hypothesis. *Orig. Life Evol. Biosph.* 34, 57–67.
- Douglas, B.E., Alexander, J.J., 1994. *Conceptos y modelos de química inorgánica*. Reverté.
- Duhr, S., Braun, D., 2005. Two-dimensional colloidal crystals formed by thermophoresis and convection. *Appl. Phys. Lett.* 86, 131921.
- Escamilla-Roa, E., Moreno, F., 2012. Adsorption of glycine by cometary dust: Astrobiological implications. *Planet. Space Sci.* 70, 1–9.
- Fernández, C.J.C., 2016. *Patrimonio mineralógico de la Universidad de Huelva*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva.

- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10.
- Gargaud, M., Martin, H., López-García, P., Montmerle, T., Pascal, R., 2013. *Young sun, early earth and the origins of life: Lessons for astrobiology.* Springer Science & Business Media.
- Hazen, R.M., Papineau, D., Bleeker, W., Downs, R.T., Ferry, J.M., McCoy, T.J., Sverjensky, D.A., Yang, H., 2008. Mineral evolution. *Am. Mineral.* 93, 1693–1720.
- Hazen, R.M., Sverjensky, D.A., 2010. Mineral surfaces, geochemical complexities, and the origins of life. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* 2, a002162.
- Huppert, H.E., Sparks, R.S.J., Turner, J.S., Arndt, N.T., 1984. Emplacement and cooling of komatiite lavas. *Nature* 309, 19–22.
- Jannasch, H.W., Mottl, M.J., 1985. Geomicrobiology of deep-sea hydrothermal vents. *Science* 229, 717–725.
- Knauth, L.P., 2005. Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: implications for the course of microbial evolution. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 219, 53–69.
- Kobayashi, K., Masuda, H., Ushio, K., Ohashi, A., Yamanashi, H., Kaneko, T., Takahashi, J., Hosokawa, T., Hashimoto, H., Saito, T., 2001. Formation of bioorganic compounds in simulated planetary atmospheres by high energy particles or photons. *Adv. Space Res.* 27, 207–215.
- Kosmulski, M., 2002. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *J. Colloid Interface Sci.* 253, 77–87.
- Lahav, N., Chang, S., 1976. The possible role of solid surface area in condensation reactions during chemical evolution: reevaluation. *J. Mol. Evol.* 8, 357–380.
- Lailach, G., Thompson, T., Brindley, G., 1968. Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Li-, Na-, Mg-, and Ca-montmorillonite (clay-organic studies XII). *Clays Clay Miner.* 16, 285–293.
- Lambert, J.-F., Stievano, L., Lopes, I., Gharsallah, M., Piao, L., 2009. The fate of amino acids adsorbed on mineral matter. *Planet. Space Sci.* 57, 460–467.
- Lazcano, A., Miller, S.L., 1996. The origin and early evolution of life: prebiotic chemistry, the pre-RNA world, and time. *Cell* 85, 793–798.
- Lemmon, R.M., 1970. Chemical evolution. *Chem. Rev.* 70, 95–109.
- Levin, H.L., King Jr, D.T., 2016. *The Earth Through Time, Binder Ready Version.* John Wiley & Sons.
- Melgarejo, J.C., 2003. *Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada.* Edicions Universitat Barcelona.
- Melo, V., Ruiz, V.M., Cuamatzi, O., 2007. *Bioquímica de los procesos metabólicos.* Reverte.
- Menneken, M., Nemchin, A.A., Geisler, T., Pidgeon, R.T., Wilde, S.A., 2007. Hadean diamonds in zircon from Jack Hills, Western Australia. *Nature* 448, 917.
- Meunier, A., Petit, S., Cockell, C.S., El Albani, A., Beaufort, D., 2010. The Fe-rich clay microsystems in basalt-komatiite lavas: importance of Fe-smectites for pre-biotic molecule catalysis during the Hadean eon. *Orig. Life Evol. Biospheres* 40, 253–272.
- Miller, S.L., 1953. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science* 117, 528–529.
- Monroe, J.S., Wicander, R., 2011. *The changing earth: exploring geology and evolution.* Cengage Learning.
- Murariu, M., Irimia, M., Aelenei, N., Drochiou, G., 2003. Spectrophotometric assay of amino acids in biological materials. *Bul. Institutului Politeh. Din Iasi* 49, 219–225.

- Negron-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S., 2000. Chemical Evolution in the Early Earth, in: *Astrobiology*. Springer, pp. 71–84.
- Nelson, K.E., Robertson, M.P., Levy, M., Miller, S.L., 2001. Concentration by evaporation and the prebiotic synthesis of cytosine. *Orig. Life Evol. Biospheres* 31, 221–229.
- Nna-Mvondo, D., Martinez-Frias, J., 2007. Review komatiites: from Earth's geological settings to planetary and astrobiological contexts. *Earth Moon Planets* 100, 157–179. <https://doi.org/10.1007/s11038-007-9135-9>
- Pucci, A., Branciamore, S., Casarosa, M., Acqui, L., Gallori, E., 2010. Implications for an RNA-clay world: Interaction of cytosine with clay minerals. *J Cosmol* 10, 3398–3407.
- Rishpon, J., O'Hara, P.J., Lahav, N., Lawless, J.G., 1982. Interaction between ATP, metal ions, glycine, and several minerals. *J. Mol. Evol.* 18, 179–184.
- Ronald, M., 2013. Earth's evolving system. The history of plane Eath. Word Headquarters. Jones and Bartlett Learning.
- Rutherford, M.J., 1973. The Phase Relations of Aluminous Iron Biotites in the System $\text{KAISi}_3\text{O}_8\text{-KAISiO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe-OH}$. *J. Petrol.* 14, 159–180.
- Ryder, G., 2002. Mass flux in the ancient Earth- Moon system and benign implications for the origin of life on Earth. *J. Geophys. Res. Planets* 107.
- Sanchez, R.A., Ferris, J.P., Orgel, L.E., 1966. Cyanoacetylene in Prebiotic Synthesis. *Science* 154, 784. <https://doi.org/10.1126/science.154.3750.784>
- Schoonen, M., Smirnov, A., Cohn, C., 2004. A perspective on the role of minerals in prebiotic synthesis. *AMBIO J. Hum. Environ.* 33, 539–551.
- Starcher, B., 2001. A ninhydrin-based assay to quantitate the total protein content of tissue samples. *Anal. Biochem.* 292, 125–129.
- Stribling, R., Miller, S.L., 1991. Template-directed synthesis of oligonucleotides under eutectic conditions. *J. Mol. Evol.* 32, 289–295.
- Stüeken, E., Anderson, R., Bowman, J., Brazelton, W., Colangelo- Lillis, J., Goldman, A., Som, S., Baross, J., 2013. Did life originate from a global chemical reactor? *Geobiology* 11, 101–126.
- Trinks, H., Schröder, W., Biebricher, C.K., 2005. Ice and the origin of life. *Orig. Life Evol. Biospheres* 35, 429–445.
- Valdivia-Silva, J., Mendoza, A.N., Ramos, S., Colín-García, M., Ortega-Gutierrez, F., García, J.L., 2011. Planetary Conditions at the Hadean and Archean Transition: Possible Scenarios for the Origin of Life, *Earth Sciences in the 21st Century*. Nova Science Publishers, Incorporated.
- Zaia, D.A., 2012. Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: a few suggestions for prebiotic chemistry experiments. *Int. J. Astrobiol.* 11, 229–234.
- Zaia, D.A., 2003. Da geração espontânea à química prebiótica. *Quím. Nova* 26, 260–264.
- Zaia, D.A.M., Zaia, C.T.B.V., De Santana, H., 2008. Which Amino Acids Should Be Used in Prebiotic Chemistry Studies? *Orig. Life Evol. Biospheres* 38, 469–488. <https://doi.org/10.1007/s11084-008-9150-5>

Anexo 1

Lavado del material geológico

Para la limpieza de los materiales geológicos se realizó el siguiente procedimiento. Cada material fue lavado por separado. Fue necesario romper los materiales geológicos en fragmentos no mayores a 5 cm para efectuar un buen lavado. Posteriormente fueron pesados los fragmentos ya que se usó 10 mL de cada disolución por cada gramo de material. El material por lavar fue depositado en un vaso de precipitados del tamaño adecuado. La primera parte del lavado consistió en agregar una disolución de KNO_3 al 3% y agitar con la fuerza suficiente para mover todos los fragmentos durante 30 minutos. Terminado este lavado se decantó la disolución, se aclaró el material con agua destilada y se agitó nuevamente con agua destilada durante 30 minutos. Finalizado el lavado con agua, se eliminó el sobrenadante, se agregó una disolución de HNO_3 al 3% y se agitó durante 30 minutos. Se volvió a decantar la disolución, se aclaró nuevamente con agua destilada y se realizó un último lavado con agua destilada por 30 minutos. Al terminar se eliminó el sobrenadante, se aclaró con etanol al 100% y se dejó secar el material a temperatura ambiente. Los materiales que se encontraban con más residuos de arena o arcilla fueron sometidos al baño ultrasónico en lugar de ser agitados. Una vez limpios y secos los materiales fueron manipulados únicamente con guantes y almacenados en bolsas.

Anexo 2

Elaboración de láminas delgadas para el análisis petrográfico

Se realizó un corte de 1 cm a la muestra de komatiita y tonalita con una cortadora de disco adiamantado, posteriormente fueron desbastados por una de las caras con polvo de carburo de silíceo de grado 60 y agregando agua como lubricante sobre un cristal esmerilado. Cuando la superficie quedó suficientemente lisa se pegaron a un portaobjetos con resina epoxy haciendo presión para no generar burbujas. Una vez seca la resina se utilizó una cortadora-rectificadora para eliminar el restante de las rocas hasta dejar una lámina de 2mm, se continuó reduciendo el grosor a mano utilizando diferentes polvos de carburo de silíceo (desde grado 60 hasta 100)

mezclándolos con unas gotas de aceite vegetal. Simultaneo al desbaste se observó continuamente la lámina al microscopio petrográfico para controlar el grosor hasta ver los colores de interferencia lo mejor posible. Obtenido el grosor adecuado se pulió en seco con una lija de grano 3000 sobre una pulidora hasta conseguir brillo de espejo.