

Influencia del Hierro en la síntesis de silico-carbonatos: Implicaciones en el origen químico de la vida en la Tierra primitiva

Nadia Anaih Cortez-Granillo¹, Mayra Cuéllar-Cruz²

¹Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Unidad Regional Centro, Universidad de Sonora. Avenida Luis Donald Colosio s/n Edificio 7G, Col. Centro, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora, México.

²Departamento de Biología, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Col. Noria Alta, C.P. 36050, Guanajuato, Guanajuato, México. Email: mcuellar@ugto.mx²

Resumen

El tratar de explicar el origen de la vida desde un punto de vista químico, ha llevado a proponer distintas hipótesis donde se plantea el origen de la vida en presencia de una atmósfera reductora. Diversos eventos químicos que favorecieron la formación de sustancias de carácter orgánico han sido asociados a la era Precámbrica, la cual es la era geológica de mayor duración que ha tenido la Tierra. Durante el Precámbrico la formación tanto de los elementos químicos, como de los minerales se encontraba en expansión. Debido a los pocos registros fósiles con los que se dispone actualmente, es un reto para los científicos de todas las áreas el conocer exactamente lo que sucedió. No obstante, se ha descrito que los minerales primitivos existentes durante esa era primigenia estaban constituidos por elementos inorgánicos como N, O, Na, Si, Ca, K, Ti, Mg y Fe. Siendo el hierro de especial importancia en el origen y conservación de la vida desde la era primigenia hasta nuestros días. Con el objetivo de conocer como el hierro ha participado en el origen, mantenimiento y evolución de la vida en el presente trabajo se revisó la participación de este elemento en el origen del organismo pionero, así como en la síntesis de silico-carbonatos de elementos alcalinotérreos denominados biomorfos, debido a que su morfología es similar a la de organismos vivos.

Palabras clave: origen de la vida; cherts; biomorfos; hierro.

Introducción

Entender el origen de la vida y cómo esta se ha conservado durante millones de años es un tópico que ha mantenido a la comunidad científica en discusión permanente debido a que no existe ningún registro del primer evento de vida en el que hayamos estado presentes¹. Desde un punto de vista químico la primera hipótesis sobre el origen de la vida fue propuesta por Oparin, en donde plantea que en presencia de una atmósfera reductora en la Tierra primitiva, aunado a la acción de las altas temperaturas y la radiación ultravioleta, a partir de la evolución química de moléculas a base de carbono presentes en un caldo primigenio, favorecieron la formación de sustancias de carácter orgánico y complejidad mayor que facilitaron la formación de las primeras moléculas, las cuales eventualmente dieron origen a la vida¹. Estos eventos químicos son asociados a la era Precámbrica que data entre ~3000 y ~3500 millones de años atrás².

La etapa Precámbrica es considerada la era geológica de mayor duración de tiempo geológico, abarcando desde la creación de la Tierra hasta la explosión cámbrica. Durante esta época se propone que tuvieron lugar hechos relevantes relacionados con el origen de la vida, entre ellos las primeras reacciones químicas que dieron origen al primer organismo primitivo³. El clima en el precámbrico era muy inestable, pasando de frío y húmedo con épocas glaciares, a cálido y árido². El surgimiento de la vida se plantea como un conjunto de factores físicos y químicos que favorecieron ese evento, tales como altas presiones y gases de la atmósfera, entre los que se encontraban metano, amoníaco, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y otros compuestos orgánicos. En esa época primigenia la formación tanto de los elementos químicos, como de los minerales se encontraba en expansión. No obstante, debido a que hay pocos registros fósiles y, las rocas formadas en esa época cambiaron a lo largo de millones de años de transformación, el conocer exactamente lo que sucedió es un reto para los científicos de todas las áreas. Se considera que los primeros elementos químicos que debieron existir en la Tierra se formaron debido a síntesis nucleares. De esta manera, los primeros elementos químicos que se formaron fueron el hidrógeno y el helio en forma de isótopos, así como trazas de litio y

berilio⁴. Finalmente, como resultado de estas síntesis nucleares se formaron los núcleos de ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N, ¹⁷C y ¹⁶O en el universo⁵. A partir del ¹⁶O se generaron los núcleos de ²⁰Ne, ²⁴Mg, ²⁸S, ³²S y otros elementos hasta el ⁵⁶Fe. Al mismo tiempo que se formaban los elementos químicos, se producían los primeros minerales en la Tierra, ya que al existir liberación de energía y en consecuencia altas temperaturas, había una recombinación y reacomodo de los elementos permitiendo la formación y evolución mineral⁶.

Se conoce que los minerales primitivos existentes durante el precámbrico estaban constituidos por elementos inorgánicos como N, O, Na, Si, Ca, K, Ti, Mg y Fe³, la presencia de este último destaca en rocas antiguas donde forman tubos minerales, estos ensamblajes de tubos y filamentos están compuestos predominantemente de nano- y micro- cristales de oxihidróxidos de hierro y silicatos de hierro, siendo el estudio de estas estructuras esencial para dilucidar el origen y evolución de la vida⁷. Secundando la hipótesis del origen de la vida en una atmosfera reductora, se ha planteado la teoría de un origen quimioautótrofo de la vida en un mundo volcánico de hierro y azufre, la cual postula un organismo pionero caracterizado por una estructura compuesta por dos subestructuras: una mineral compuesta por Fe, Ni, S, H₂O, CO y OH, y una orgánica constituida por CO, CO₂, COS, NH₃, H₂S, N₂, H₂ y HCN (Fig. 1)^{3,8}.

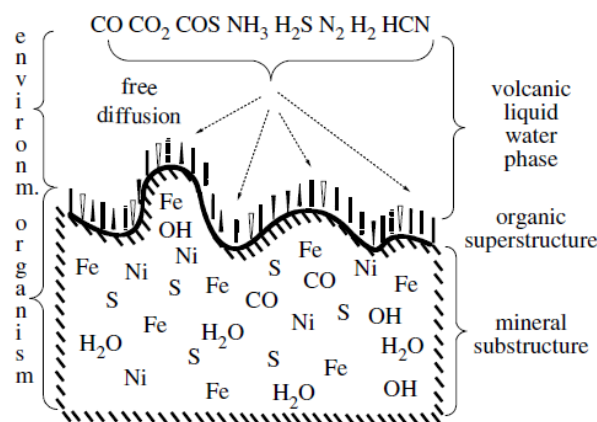


Figura 1. Representación del primer organismo. Imagen tomada con permiso de Wächtershäuser, G. (2006). From volcanic origins of chemoautotrophic life to Bacteria, Archaea and Eukarya. *Philos. Trans. R. Soc., B*, 361, 1787-1808.⁸

Dentro de los elementos químicos que se propone de especial relevancia en el organismo pionero es el hierro (Fe), ya que, en esa primera etapa de nuestro planeta, había una alta concentración de este elemento y formó parte de su estructura. La alta concentración de Fe se considera que se debía a los siguientes tres hechos: i) durante la meteorización y la diagénesis requiere un menor intercambio de equivalentes redox que otros elementos químicos⁹; ii) los óxidos de hierro permitieron la formación de rocas, lo que favoreció que el primer organismo se formara sobre estas¹⁰⁻¹¹; iii) había lutitas formadas por FeS₂, permitiendo que existieran iones Fe²⁺ en los mares de esa época. De esta manera, el hierro desde la formación del primer organismo hasta nuestros días es un elemento importante en el funcionamiento de los organismos.

Con la finalidad de conocer como el hierro ha participado en el origen de la vida, así como en la evolución y mantenimiento de los organismos, en el presente trabajo se revisó la participación de este elemento químico en el origen del organismo pionero, y en distintos organismos desde microorganismos hasta organismos superiores. Además, se revisó como influye el hierro en la síntesis de estructuras químicamente formadas por silico-carbonatos de calcio, bario o estroncio, denominados biomorfos, los cuales hacen reminiscencia a organismos primitivos, tales como hélices alfa, hojas, flores, entre otras morfologías (Fig. 2)^{1,12-15}.

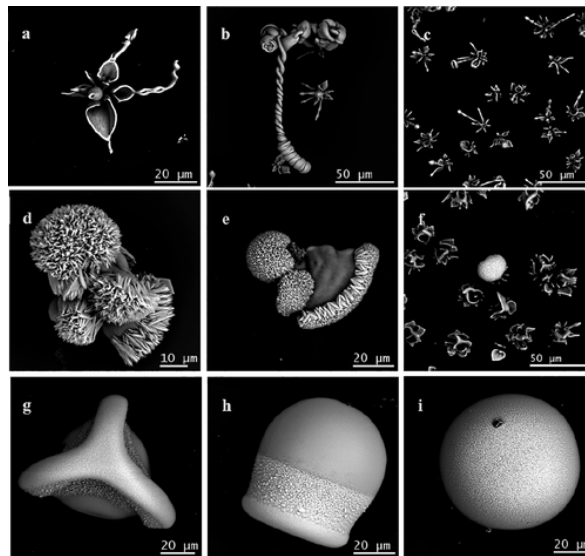


Figura 2. Biomorfos de carbonato de sílice y bario obtenidos durante la exposición a la radiación UV en presencia o ausencia de ácido pirúvico. Imagen tomada con permiso de Pérez, K.S., Moreno A. (2019). Influence of pyruvic acid and UV radiation on the morphology of silica-carbonate crystalline biomorphs. *Crystals*, 9, 1–11. ¹⁶

Metodología

Este estudio se realizó con herramientas y enlaces digitales para la búsqueda de publicaciones actualizadas sobre el tema. Se consultaron Google Scholar y PubMed del National Center for Biotechnology Information (NCBI). Los resultados de las búsquedas utilizando distintas palabras se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Resultado de búsqueda en bases de datos.

Base de datos	Palabras clave	Cantidad de artículos
Google scholar	biomorphs	2,860
	role of iron in life	3,940,000
	iron in life importance	3,690,000
	biomorphs	76
	biomorph origin of life	22
NCBI	origin of life	6,311,488
	iron origin of life	59,214
	role of iron in life	161,775
	iron in life importance	98,682

Resultados

El hierro es un elemento de gran importancia debido a que cumple con funciones vitales en los seres vivos. En humanos, plantas, animales y microorganismos forma parte de numerosas proteínas y enzimas que participan en diversos procesos metabólicos. Asimismo, este elemento es indispensable para la producción de energía y protección de las células. Por lo anterior se considera que el hierro tuvo un papel preponderante en el origen, mantenimiento y evolución de la vida³.

Participación del hierro en el organismo pionero

La teoría del mundo de hierro y azufre es una predicción intrigante acerca del origen de la vida en la Tierra primitiva que plantea el surgimiento de la vida como un proceso geoquímico a partir de materiales de naturaleza inorgánica en la superficie de los minerales de sulfuro, próximos a las aguas termales de aguas profundas¹⁷. Esta teoría de un origen de la vida de tipo volcánico, hidrotermal y quimioautótrofo plantea un sistema evolutivo, local y temporalmente coherente, cuyas vías sintéticas de fijación de carbono autocatalíticas son catalizadas por precipitados de metales de transición inorgánicos y que generan compuestos orgánicos de bajo peso molecular partiendo de precursores altamente oxidados¹⁸. Diversos autores han nombrado a este sistema de vías como metabolismo pionero¹⁸. El organismo pionero es caracterizado por una estructura compuesta con una subestructura inorgánica y una superestructura orgánica¹⁹. Dentro de las superficies de la subestructura inorgánica se propone que algunos elementos como el hierro, el cobalto y el níquel son catalíticamente activos y promueven el crecimiento de la superestructura orgánica mediante la fijación de carbono, impulsada por el potencial reductor de las exhalaciones volcánicas¹⁹.

Tanto la superestructura orgánica como la subestructura inorgánica del organismo pionero son entidades dinámicas. De acuerdo con la regla de los pasos de Ostwald: todo precipitado inorgánico se forma inicialmente como una estructura inestable que posteriormente sufre estabilizaciones sucesivas hasta alcanzar el estado más estable²⁰. En este contexto, el precipitado de la subestructura inicial puede ser una estructura altamente energética que posteriormente se estabiliza mediante deshidratación y cristalización²⁰. En presencia de sulfuro suficiente, esta cascada de estabilización conduce a cristales de sulfuro de metales de transición²⁰. Al ser el hierro el elemento más abundante de todos los metales de transición, y encontrarse en condiciones volcánicas, un precipitado inicial de hierro ferroso se someterá a sulfuración para generar sulfuro ferroso, los cuales descenderán posteriormente por una cascada de estabilizaciones²⁰.

Un organismo pionero como el descrito anteriormente, exhibiría tres características fuertemente relacionadas: crecimiento, reproducción y capacidad de evolución¹⁹. Diversos grupos de investigación sugieren que tanto el comienzo de la vida mediante un mecanismo químico lineal como la evolución ascendente de la vida por aumento de la complejidad se basan en última instancia en la química redox del organismo pionero⁸ siendo esta posible en el mundo del hierro y el azufre¹⁷.

Función del hierro en los seres vivos

El hierro es un elemento esencial para la mayor parte de los organismos en la Tierra incluidos los humanos, al participar en una amplia gama de procesos metabólicos, entre ellos el transporte de oxígeno, la síntesis de ADN y el transporte de electrones²⁰. El hierro en el humano es necesario para una serie de procesos complejos que tienen lugar continuamente a nivel molecular y que son indispensables para la vida, este elemento es necesario para la producción de glóbulos rojos, pero también forma parte de la hemoglobina²⁰ una proteína que permite la captura de moléculas de oxígeno y mantiene al cuerpo oxigenado³. Además, el hierro forma parte de numerosas enzimas como lactoferrinas, transferrinas (en sangre) y ferritinas (en médula ósea), estas últimas se encuentran presentes también en animales, plantas y microorganismos^{3,20}.

Además de participar en la conformación de enzimas, el hierro también tiene un papel fundamental en la producción de estas, las enzimas a su vez desempeñan un papel crucial en la producción de nuevas células, aminoácidos, hormonas y neurotransmisores²⁰. Asimismo, es indispensable para la producción de energía y la protección de las células contra los radicales libres, por ejemplo, algunas bacterias producen radicales libres como parte de la respuesta inmune³. En los microorganismos este elemento es extremadamente necesario para sus funciones vitales, de tal modo que han desarrollado sideróforos, que son moléculas secretadas por estos seres vivos en condiciones deficientes para secuestrar hierro de su ambiente³. En las plantas, este elemento también es indispensable para el mantenimiento de la vida, pues evita la clorosis, participa en procesos de oxigenación o respiración y ayuda a formar la clorofila³.

Como se ha expuesto, el hierro es un elemento esencial para las funciones vitales de cualquier ser vivo, desde las bacterias hasta los organismos superiores, por lo cual se sugiere que esto podría deberse a que, desde la formación de la primera célula en el precámbrico, el hierro jugó un papel destacado en el origen, mantenimiento y evolución de la vida³.

Participación del hierro en los biomorfos

Diversos grupos de investigación han desarrollado modelos de estudios para explicar las posibles primeras formas de vida, uno de estos modelos son los silico-carbonatos de Ca, Ba o Sr, denominados biomorfos, ya que emulan morfologías de organismos o partes de estos, como radiolarios, gusanos, flores, tallos, conchas, entre otros⁶. Estudios recientes han reportado una producción experimental sencilla de biomorfos de minerales de hierro microscópicos y filamentosos que imitan características morfológicas claves, las cuales anteriormente se proponía que implicaban un origen biótico para filamentos de composición similar en el registro de rocas. Estas estructuras son resultado del fenómeno conocido como jardines químicos o jardines de sílice⁴, en la que estructuras semejantes a plantas biomiméticas son formadas abióticamente por sales de iones metálicos al sumergirse en una solución con aniones específicos. El resultado final es una combinación de tubos y vesículas de distintas morfologías y tamaños, semejante a un jardín de plantas (Fig. 3)²⁰.

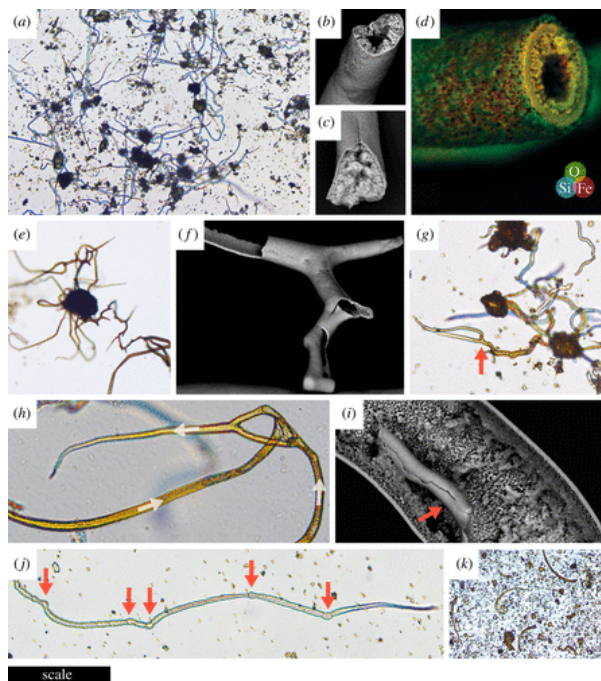


Figura 3. Fotomicrografías y micrografías electrónicas de barrido de jardines químicos experimentales de mineralización de hierro. Imagen tomada con permiso de McMahon S. (2019). Earth's earliest and deepest purported fossils may be iron-mineralized chemical gardens. Proc. R. Soc. B, 286, 20192410.

Factores atmosféricos presentes en la era precámbrica que han sido evaluados en la formación de biomorfos

Islas y Cuéllar-Cruz (2021) emularon *in vitro* las condiciones de la atmosfera precámbrica, en primer lugar, eligieron trabajar con dos tipos de radiaciones no ionizantes: ondas cortas de luz ultravioleta (uv) y ondas largas de microondas (mw), partiendo de la primicia que la radiación solar emite ambos tipos de radiaciones y es la fuente de energía necesaria para la existencia de la vida en la Tierra, así como del origen del ARN (la primer biomolécula), la aparición del primer organismo primitivo, la perpetuación y evolución de la vida³. Otra condición para la síntesis de biomorfos que evaluaron Islas y Cuéllar-Cruz (2021) fue la presencia de vapor de agua, esto con el objetivo de conocer si existe un factor atmosférico predominante. En conjunto, los resultados observados mostraron que por la presencia de condiciones atmosféricas en la era Precámbrica era químicamente pausable que estructuras más complejas estuviesen formadas por pocos elementos químicos, lo cual podría evidenciar que organismos como las plantas adoptaron esta morfología desde la era primitiva y ha ido modificándose a lo largo del tiempo³.

Formación de diversas morfologías según el estado de oxidación de Fe^{2+}/Fe^{3+}

Se ha documentado que, en la naturaleza, la mayor parte del hierro reducido forma parte de las rocas sedimentarias, mientras que el hierro ferroso es oxidado por meteorización³. Por lo anterior, Islas y Cuéllar-Cruz (2021) trabajaron con ambos estados de oxidación del hierro para saber si la morfología del biomorfo cambia o se conserva según el estado de oxidación. Los datos mostraron que cuando se encuentra hierro con el ion cloruro (Cl⁻) la reacción química no puede llevarse a cabo, mientras que en la presencia de otro anión como el sulfato (SO₄²⁻) la reacción química se ve favorecida hacia una sola morfología la cual emula una estrella de mar o a bacterias en forma de estrella (Fig. 4). Lo anterior sugiere que esta morfología podría ser una de las primeras adoptadas por los organismos pioneros en el Precámbrico, pues su composición química es reducida a carbonato de hierro y óxido de hierro³.

Las bacterias del género *Stella* son organismos con morfología como la descrita anteriormente, habitan aguas dulces y residuales y viven con bajas concentraciones de nutrientes en el suelo, lo cual podría ser indicativo de que el primer organismo pudo haber sido formado por hierro³.



Figura 4. Imágenes representativas de biomorfos obtenidos en presencia de Fe 2+ en cuatro condiciones atmosféricas estudiadas. (A) SEM, microscopio óptico y confocal Islas, S. R. y Cuéllar-Cruz, M. (2021). Silica-Carbonate of Ba (II) and Fe²⁺/Fe³⁺ Complex as Study Models to Understand Prebiotic Chemistry. *ACS Omega*, 6, 35629–35640.

Conclusiones

Debido a la amplia gama de funciones esenciales que cumple el hierro en los seres vivos, se sugiere que este elemento ha desempeñado un papel preponderante en el origen, mantenimiento y evolución de la vida desde la formación de la primera célula durante la era Precámbrica y hasta la época actual.

Agradecimientos

Mayra Cuéllar-Cruz agradece el apoyo otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) del proyecto CF2019-39216, y al proyecto institucional 017/2022 apoyado por la Universidad de Guanajuato.

Bibliografía

- ¹Cuéllar-Cruz, M., Moreno, A. (2019). The Role of Calcium and Strontium as the Most Dominant Elements during Combinations of Different Alkaline Earth Metals in the Synthesis of Crystalline Silica-Carbonate Biomorphs. *Crystals*, 9, (381).
- ²Cuéllar-Cruz, M., Islas, S.R., González, G., Moreno, A. (2019). Influence of Nucleic Acids on the Synthesis of Crystalline Ca (II), Ba (II), and Sr (II) Silica-Carbonate Biomorphs: Implications for the Chemical Origin of Life on Primitive Earth. *Cryst. Growth Des.*, 19, 4667–4682.
- ³Islas, S.R., Cuéllar-Cruz, M. (2021). Silica-Carbonate of Ba (II) and Fe²⁺/Fe³⁺ Complex as Study Models to Understand Prebiotic Chemistry. *ACS Omega*, 6, 35629–35640.
- ⁴Burbidge, E.M., Burbidge, G.R., Fowler, W.A., Hoyle, F. (1957). Synthesis of the elements in stars, *Rev. Mod. Phys.* 29, 547–650.
- ⁵Wiescher, M., von Weizsäcker, C. F., Bethe-Weizsäcker-Zyklus, D. (2014). Carl Friedrich von Weizsäcker and the Bethe-Weizsäcker cycle, *Acta Hist. Leopoldina*. 63, 117–144.
- ⁶Rosing M. T. (2008). On the evolution of minerals, *Nature*. 456, 456–458.

- ⁷McMahon S. (2019). Earth's earliest and deepest purported fossils may be iron-mineralized chemical gardens. *Proc. R. Soc. B.* 286(20192410).
- ⁸Wächtershäuser, G. (2006). From volcanic origins of chemoautotrophic life to Bacteria, Archaea and Eukarya. *Philos. Trans. R. Soc., B*, 361, 1787–1808.
- ⁹Kump, L.R., Holland, H.D. (1992). Iron in Precambrian rocks: implications for the global oxygen budget of the ancient Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56, 3217–3223.
- ¹⁰Sand, K.K., Jelavic, S. (2018). Mineral facilitated horizontal gene transfer: a new principle for evolution of life? *Front. Microbiol.* 9, 2217.
- ¹¹Rosing, M.T., Rose, N.M., Bridgwater, D., Thomsen, H.S. (1996). Earliest part of Earth's stratigraphic record: a reappraisal of the > 3.7 Ga Isua (Greenland) supracrustal sequence. *Geology*, 24, 43–46.
- ¹²Zhang, G., Morales, J., García-Ruiz, J.M. (2017). Growth behaviour of silica/carbonate nanocrystalline composites of calcite and aragonite. *J. Mater. Chem. B.* 5, 1658–1663.
- ¹³Opel, J., Wimmer, F.P., Kellermeier, M., Cölfen, H. (2016). Functionalisation of silica-carbonate biomorphs. *Nanoscale Horiz.* 1, 144–149.
- ¹⁴Voinescu, A. E., Kellermeier, M., Bartel, B., Carnerup, A.M., Larsson, A.K., Touraud, D., Kunz, W., Kienle, L., Pfitzner, A., Hyde, S.T. (2008). Inorganic Self-Organized silica aragonite biomorphic composites. *Cryst. Growth Des.* 8, 1515–1521.
- ¹⁵Cuéllar-Cruz, M., Moreno, A. (2020). Synthesis of crystalline silica-carbonate biomorphs of Ba (II) under the presence of RNA and positively and negatively charged ITO electrodes: obtainment of graphite via bioreduction of CO₂ and its implications to the chemical origin of life on primitive Earth. *ACS Omega.* 5, 5460–5469
- ¹⁶Pérez, K.S., Moreno, A. (2019). Influence of pyruvic acid and UV radiation on the morphology of silica-carbonate crystalline biomorphs. *Crystals*, 9, 1–11.
- ¹⁷Wang, W., Yang, B., Qu, Y., Liu, X., Su, W. (2011). FeS/S/FeS₂ redox system and its oxidoreductase-like chemistry in the iron-sulfur world. *Astrobiology*, 11(5), 471-476.
- ¹⁸Huber, C., Wächtershäuser, G. (2006). α -Hydroxy and α -amino acids under possible Hadean, volcanic origin-of-life conditions. *Science*, 314(5799), 630-632.
- ¹⁹Wächtershäuser, G. (2007). On the chemistry and evolution of the pioneer organism. *Chem Biodivers.* 4(4):584-602. doi: 10.1002/cbdv.200790052.
- ²⁰McMahon, S. (2019). Earth's earliest and deepest purported fossils may be iron-mineralized chemical gardens. *Proc. R. Soc. B.* 286, 20192410.