

LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LAS CONDRITAS EN PRESENCIA DE AGUA Y FORMAMIDA

IEEC^R

ICE
CSIC

Josep M. Trigo-Rodríguez

¹Institut de Ciències de l'Espai (IEEC-CSIC)

www.ice.csic.es / trigo@ice.csic.es

Ernesto di Mauro², and Raffaele Saladino²

²University of Tuscia, Viterbo, Italy



Orgueil CI chondrite

LAS CONDRITAS: LEGADO DEL DISCO PROTOPLANETARIO

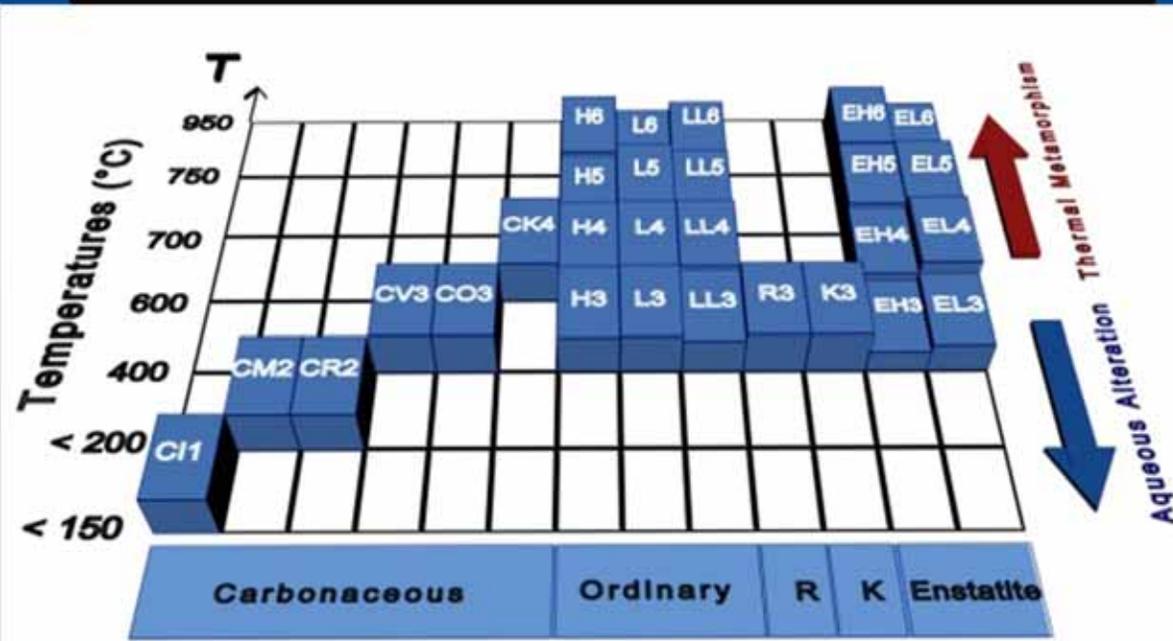


ASTEROIDES CONDRÍTICOS

253 Mathilde, NEAR Shoemaker (NASA)

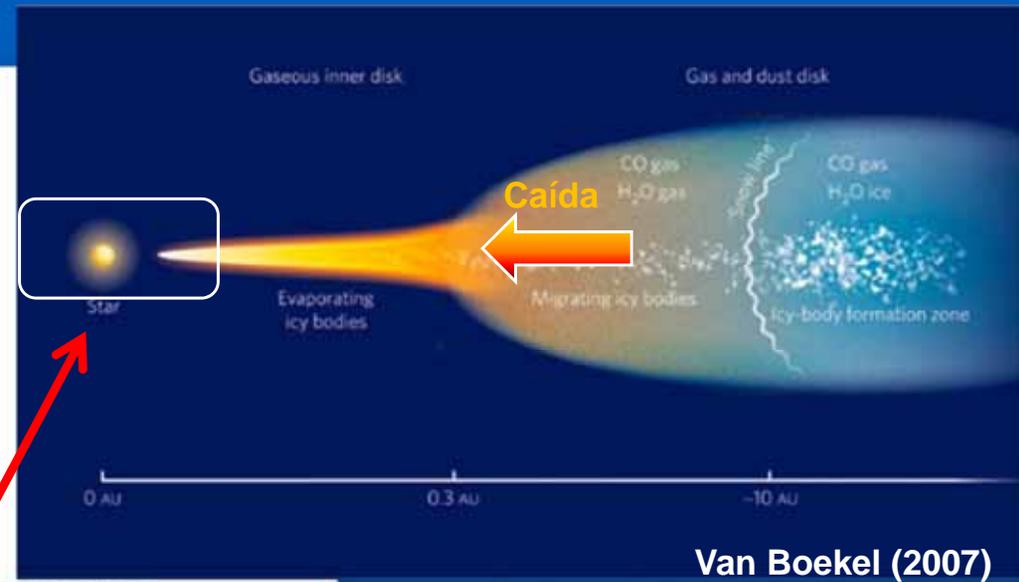
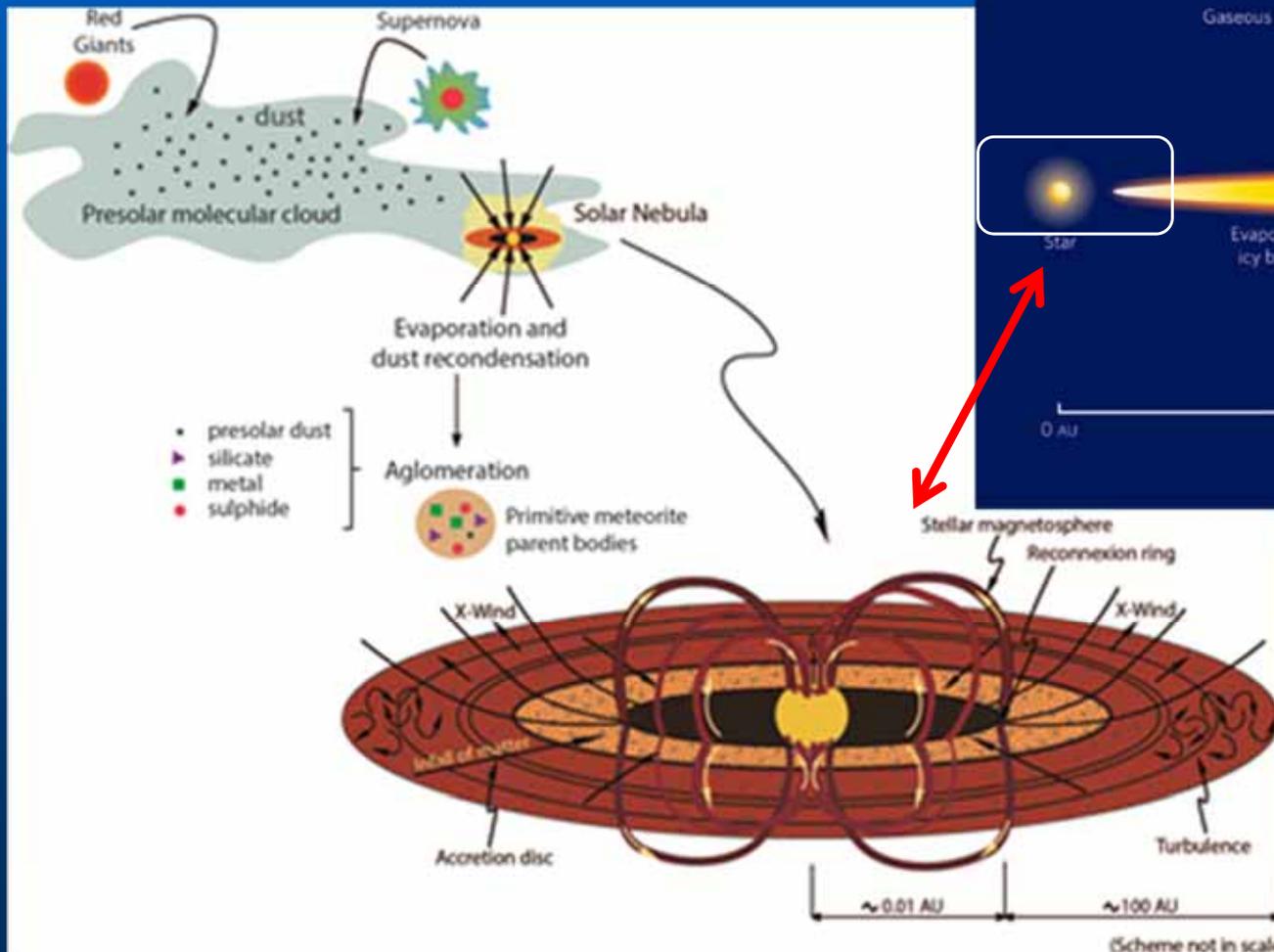


- Cuerpos no diferenciados, progenitores de las llamadas condritas de $\varnothing < 300$ km
- Contienen esférulas vítreas de silicatos (cóndrulos), metales, sulfuros y óxidos refractarios.
- Algunas clases padecieron un calentamiento moderado (metamorfismo)
- Otros grupos experimentaron alteración acuosa (Zolensky, 2008; Trigo-Rodríguez et al., 2006, 2015)
 - Suelen contener agua en torno a un 10% en masa
 - Incipiente materia orgánica (usualmente hasta 5% en masa de C)



LA FORMACIÓN DE LAS CONDRITAS

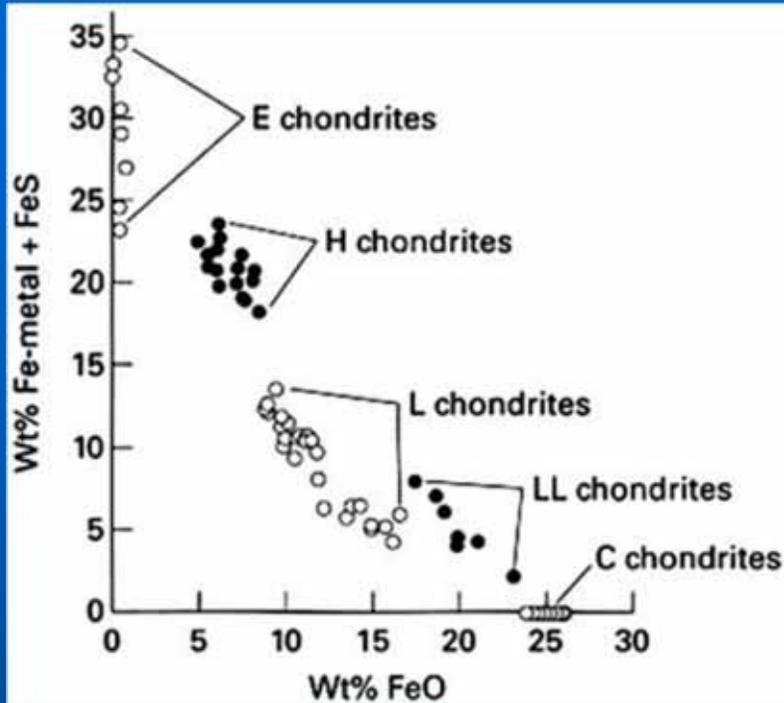
- Las condritas carbonáceas estuvieron expuestas a materiales de la región externa y del medio interestelar
 - Las regiones externas albergaron hielos y materia orgánica en contacto con el medio interestelar



Martínez-Jiménez et al. (2017)

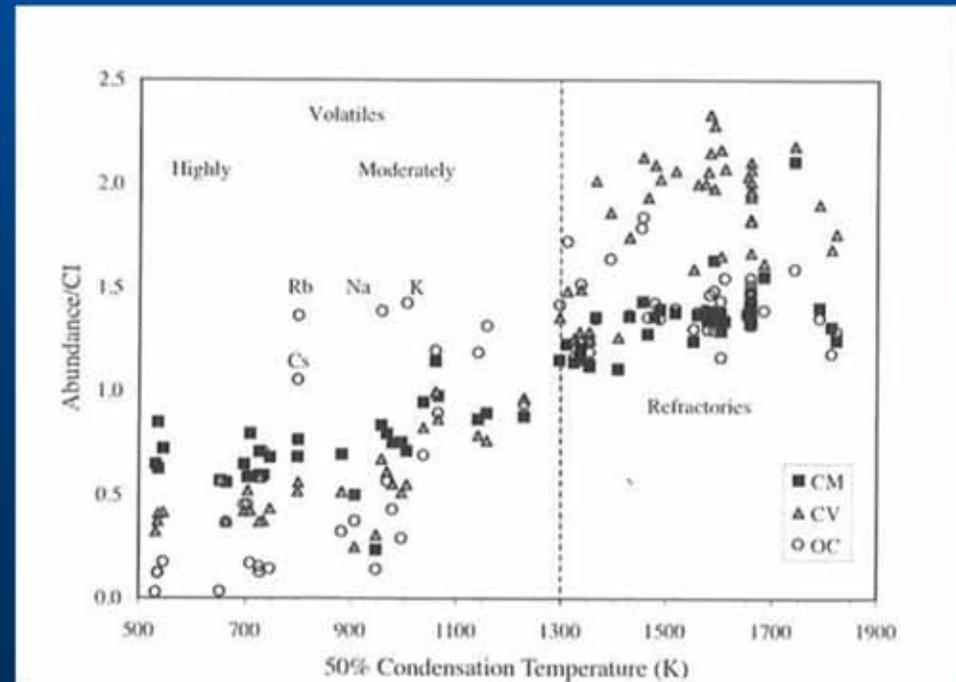
DIVERSAS REGIONES DE FORMACIÓN

- Las condritas poseen composiciones variables con diferentes cocientes de hierro metálico vs. oxidado
- En particular, las condritas carbonáceas (CCs) muestrearon las regiones externas del disco protoplanetario: agregaron hielos y materia orgánica
- Por otro lado, agua y formamida son observadas en YSOs (e.g. Adande et al., 2013)



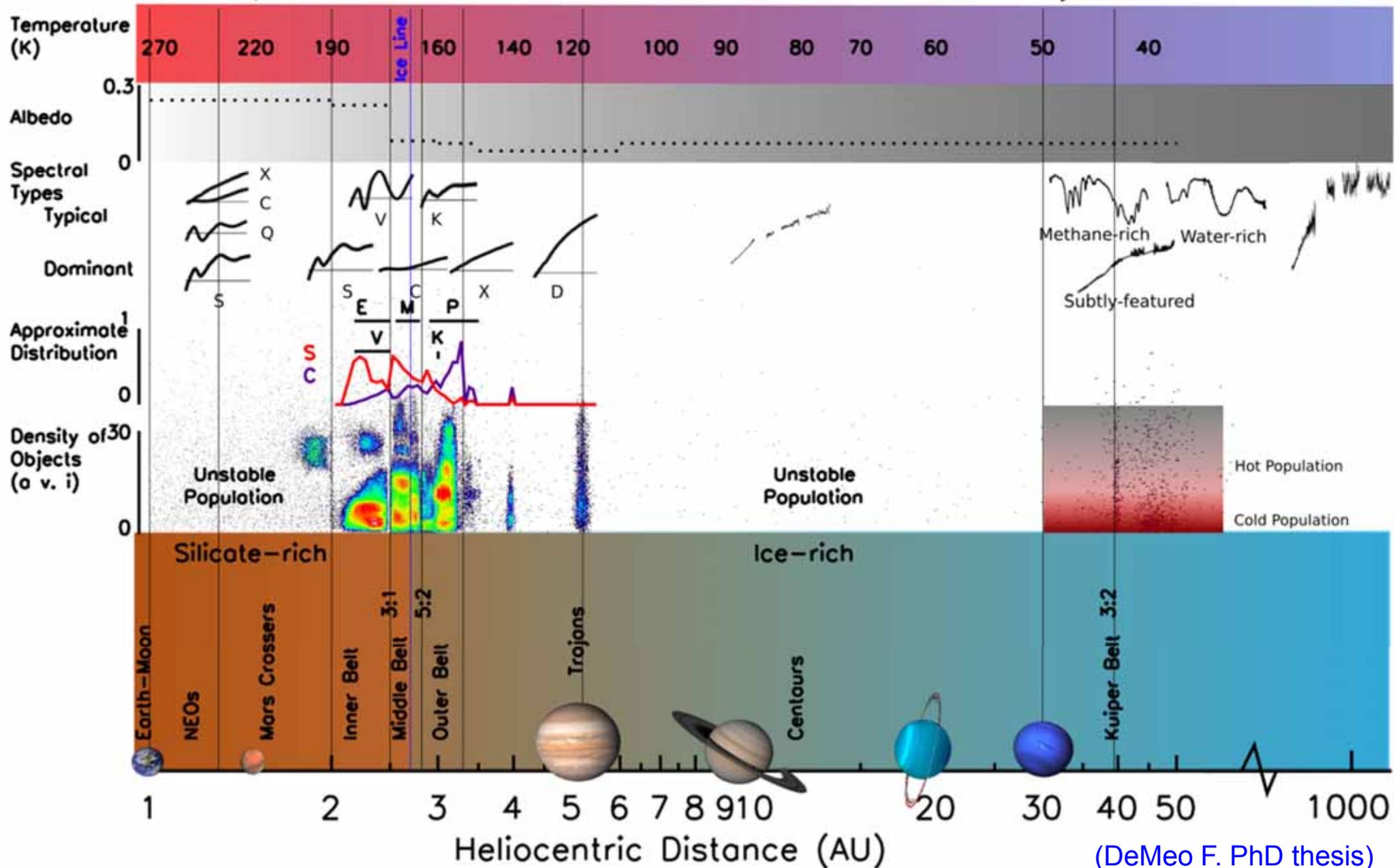
Proplyd de HL Tau (Zhang et al., 2007)

Alexander et al.
(2007)

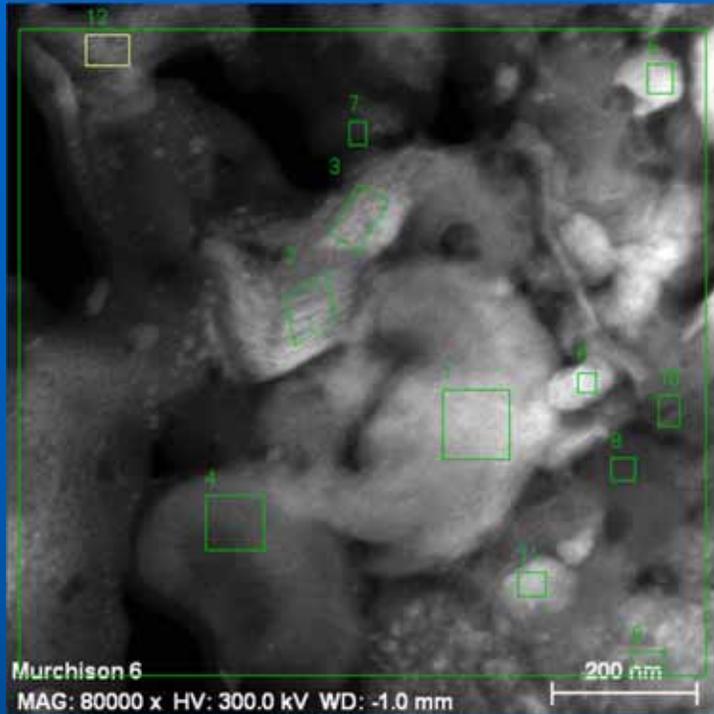


PROPIEDADES REFLECTIVAS

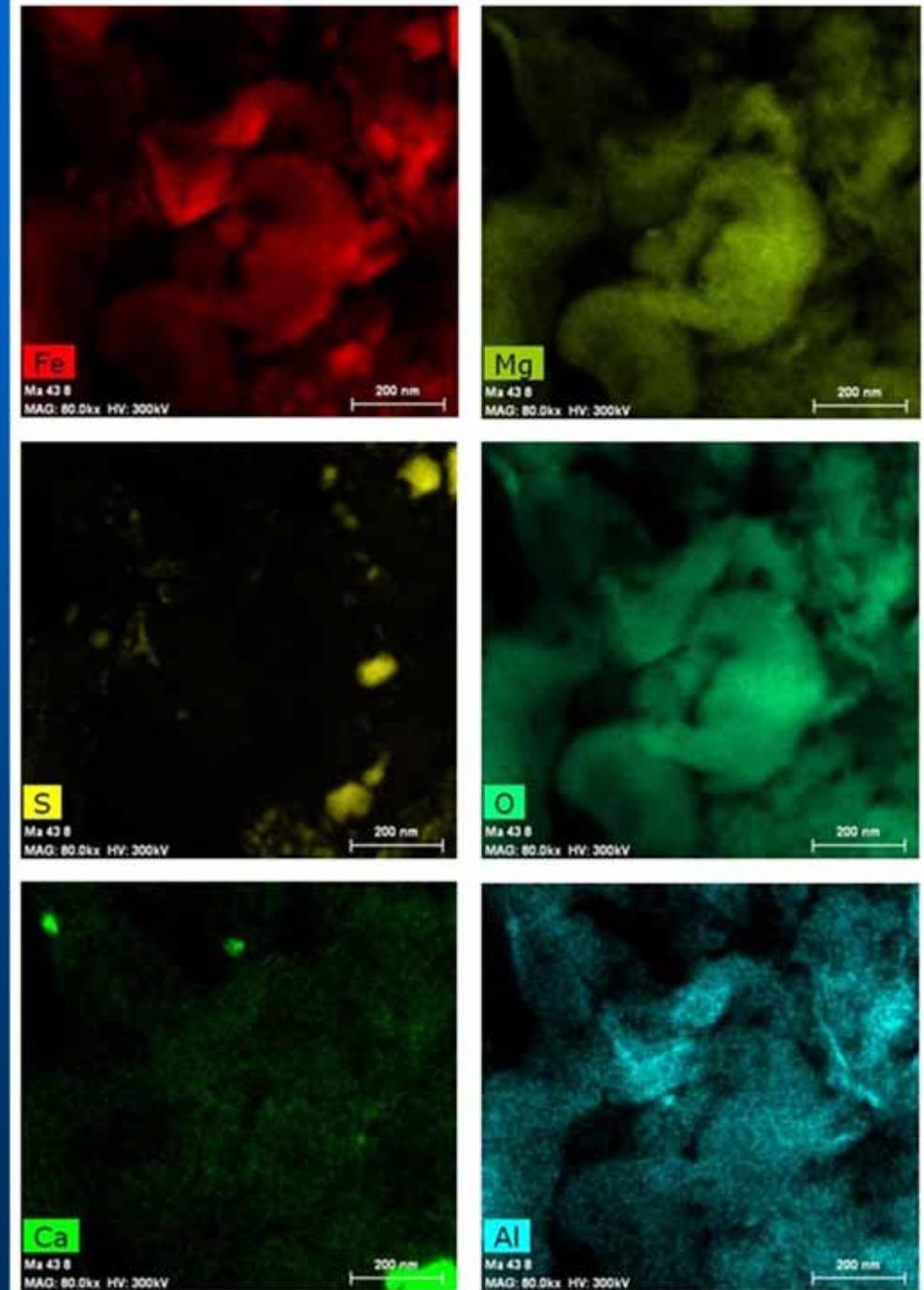
Compositional Variation Across The Solar System



MURCHISON VISTO EN HR-TEM

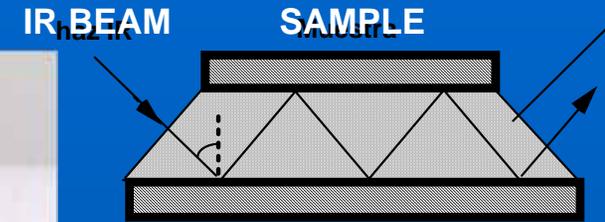
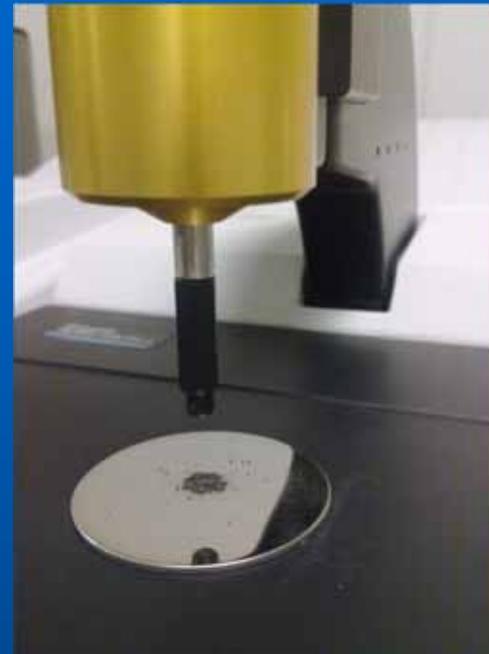


#1, 4: lizardite,
#2, 3: serpentine
+ cronstedtite.
#5,6 pentlandite,
#8 carbonate,
#11 pyrrhotite,
#12 pyroxene.



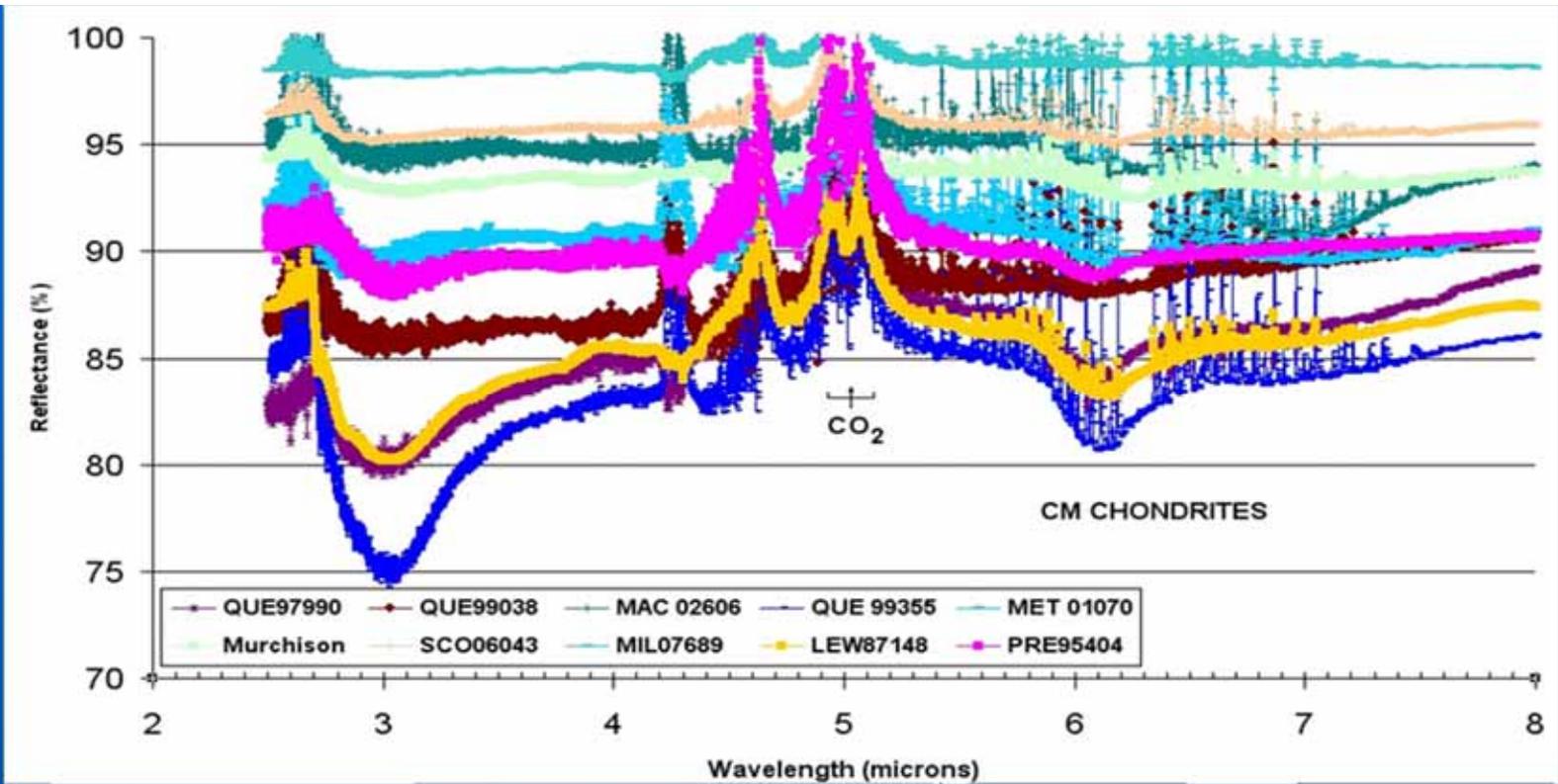
- Murchison a nanoescala no aparece alterado y presenta fases altamente desequilibradas: metal, sulfuros, filosilicatos, olivino y ploxeno en una matriz de grano fino (Trigo-Rodríguez et al., 2006, GCA)
- Material amorfo y fibroso (con sulfuros) se encuentra en contacto directo con otras fases, reforzando acreción húmeda (Trigo-Rodríguez et al., 2017)

ESPECTROSCOPIA ATR INFRARROJA



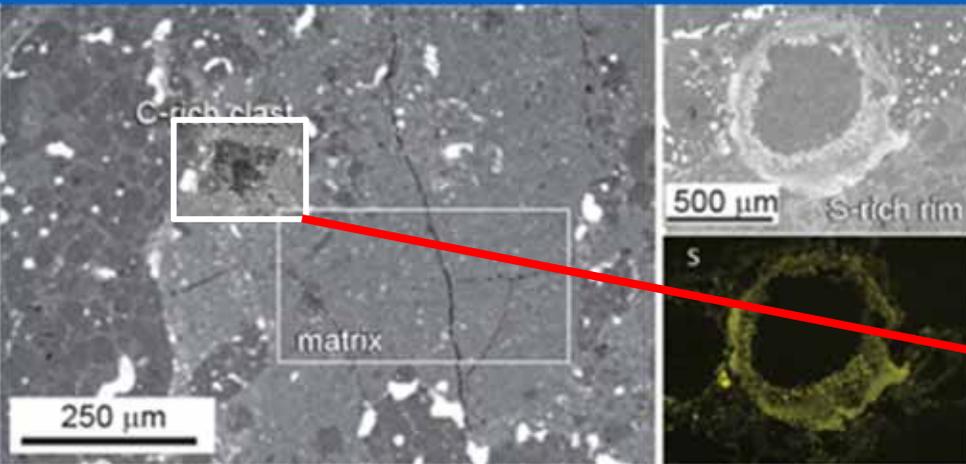
Sala blanca de microscopia del IEEC-CSIC y espectrómetro ATR IR

- Pequeños chips de cada meteorito se pulverizan en un mortero de ágata
- Los polvos meteoríticos se apilan y presionan por el detector de diamante de un espectrómetro Smart Orbit ATR (Attenuated Total Reflectance).
- Con ese instrumento obtenemos espectros IR de alta resolución de esas muestras que nos permiten escoger candidatos prístinos

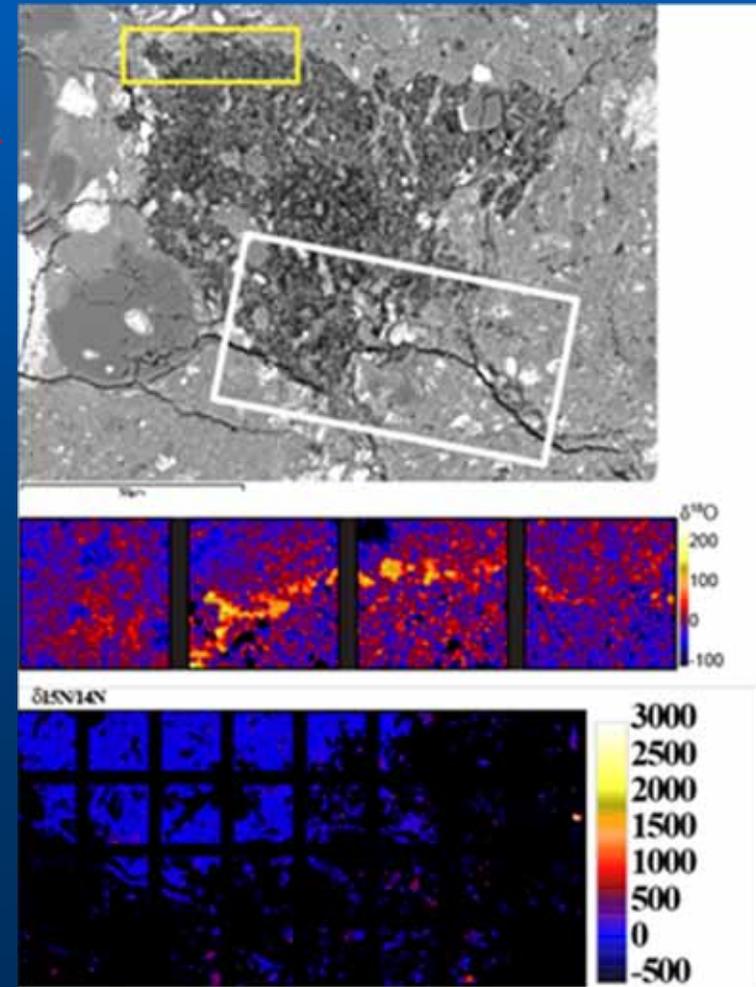


| Mineral | λ (μm) | Notas |
|-----------------------------------|-----------------------------|--|
| OH en grupos hidroxil | 2.9 | Filosilicatos (Lizardita, esmectita, etc...) |
| Banda de CH | 3.3 | Materia orgánica |
| Doble enlace del CC | 6.1 | M.O. |
| CH ₂ y CH ₃ | 6.9 & 7.1 | M.O. |
| Bandas de libración Al/Si-OH | 10.8-10.5 | Filosilicatos |
| Grupos peroxo (O-O) | 11.6 | M.O, |
| Al-O y Si-O | 16.4 | óxidos |

UN CLASTO COMETARIO EN LA CONDRITA: LAP 02342



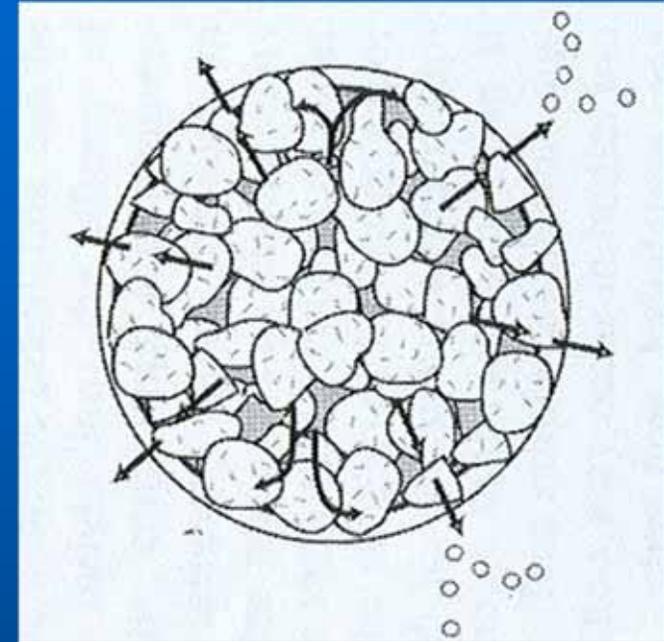
LAP 02342 es una CR2 que hemos estudiado en primicia, altamente desequilibrada químicamente y que contiene un clasto ultracarbonáceo (Moyano-Cambero et al., 2016)



- Este clasto es rico en C, con composición isotópica normal en H y N pero abundante en granos presolares y GEMS.
- Es también inusual por estar enriquecido en Na y ser pobre en ^{16}O , excepto en su borde
- Los mapas isotópicos obtenidos en Carnegie Institution (H, C y N) muestran múltiples inclusiones carbonáceas (0.1–1 mm) que están variadamente enriquecidas en D y ^{15}N , como vemos en otros CRs
- Parecido a micrometeoritos ultracarbonáceos descubiertos en la Antártida (UCAMMs) que se piensa proceden de cometas (Engrand, 2008).
- Flotó en el disco protop. antes de incorporarse a LAP 02342

MATERIA ORGÁNICA Y FILOSILICATOS EN ASTEROIDES CONDRÍTICOS

- La alteración acuosa que se confirma en ciertos asteroides progenitores de algunos grupos de condritas carbonáceas incrementó la complejidad de compuestos prebióticos que contienen (Pizzarello et al., 2011; Herd et al., 2011)
 - Los minerales en presencia de agua participan en la síntesis e interconversión de especies orgánicas de interés prebiótico (Glavin et al., 2010)
- Recordemos que los filosilicatos han sido precisamente propuestos como catalizadores para sintetizar la vida (Cairns-Smith, 1982)
- Nuestro artículo (Rotelli et al., 2016) demuestra las propiedades catalíticas únicas de estos meteoritos en presencia de agua y formamida



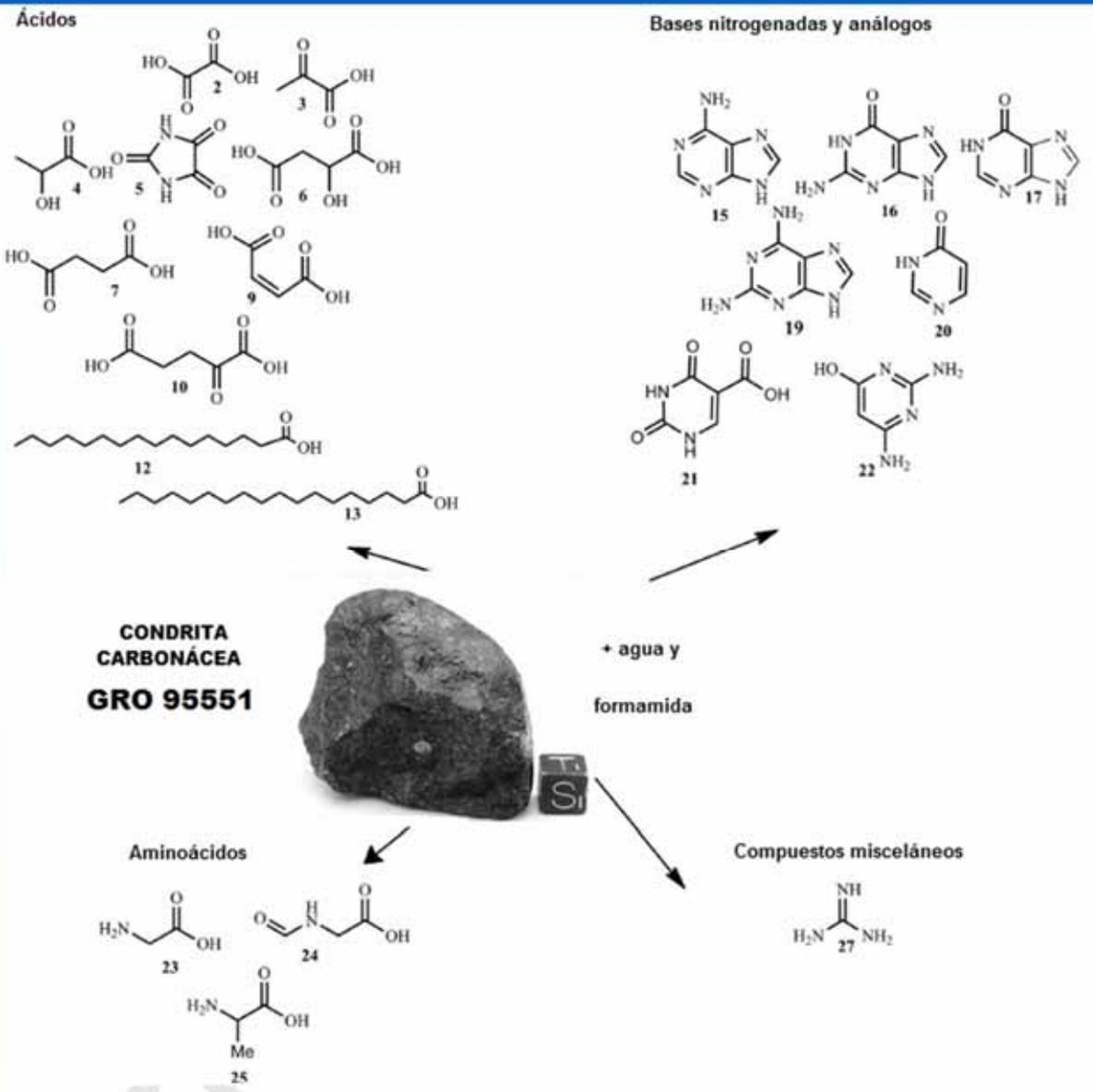
Exhalación y alteración cuasi-estática



EXPERIMENTOS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO ÚNICO DE LAS CCs

- **Seleccionamos y analizamos el efecto catalítico de 6 CCs: Allan Hills 84028 (grupo y tipo petrológico: CV3), Elephant Moraine 92042 (CR2), Miller Range 05024 (CO3), Larkman Nunatak 04318 (CK4), Grosvenor Mountains 95551 (C-ung), y Grosvenor Mountains 95566 (C2-ung).**
- **Las CCs proceden del Johnson Space Center y llegan al ICE en el marco de dos proyectos AYA del CSIC para identificar meteoritos prístinos y los efectos del agua (primigenia) en la colección Antártica de NASA.**
- **50 mg de cada meteorito fueron pulverizados usando un mortero de ágata**
- **El equipo de R. Saladino elimina en el polvo la materia orgánica**
- **Espectrometría de masas a una temperatura de inyección de 280°C, gradiente de 100°C×2min, 10°C/min por 60 min**
- **3 escenarios generales analizados: agua hidrotermal, marina y destilada, en presencia de CCs (y sin ella)**
- **Cromatografía de gases permite identificar los productos catalizados**

SÍNTESIS PREBIÓTICA



- Nuestros experimentos demuestran que los productos de la interacción del agua y la formamida (NH_2CHO) con las CCs son una pléyade de compuestos prebióticos.
- Las CCs son capaces de sintetizar nucleobases, ácidos carboxílicos y aminoácidos de una manera desconocida en otras rocas

Condiciones experimentales: 1% de meteorito, 59% formamida, 40% agua, a 140°C en 24 h.

Rotelli, Trigo-Rodríguez, Moyano-Camero et al. 2016, Nature Sci. Reports

RESULTADOS

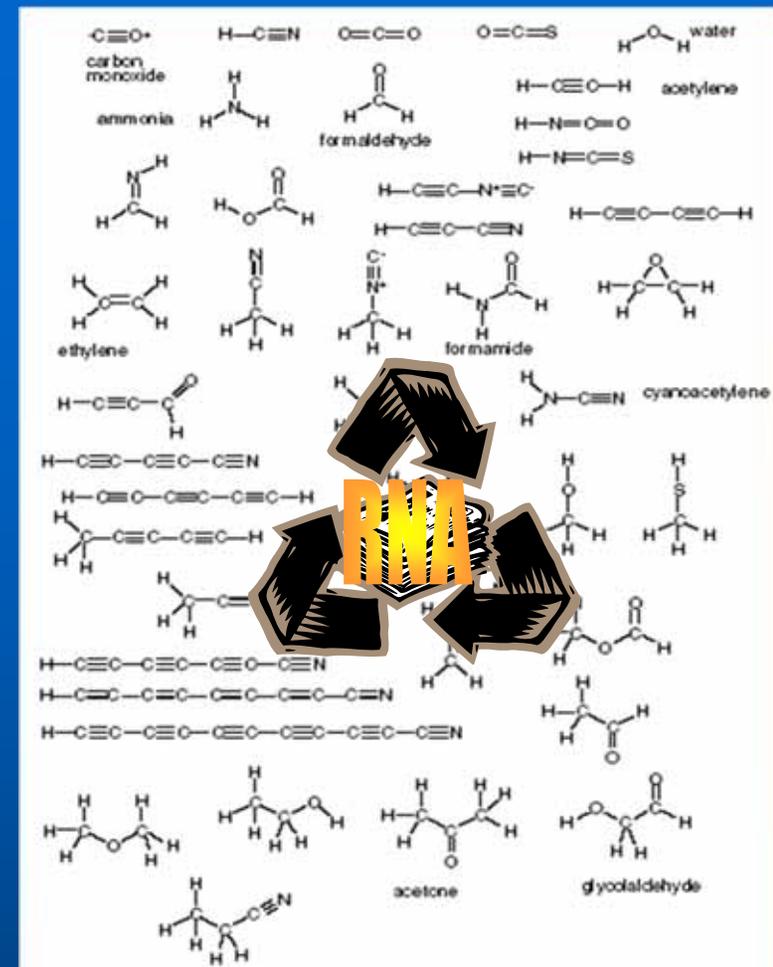
- **Productos de condensación a partir de una mezcla de NH₂CHO/water en presencia de polvo condrítico de ALH 84028, LAR 04318 y EET 92042**
- **La reacción de NH₂CHO en ausencia de meteoritos produjo únicamente purina (3.4 mg)**
- A: NH₂CHO y condritas sin agua
- B: NH₂CHO y condritas en presencia de agua hidrotermal
- C: NH₂CHO y condritas con agua marina
- D: NH₂CHO y condritas con agua destilada

(Los resultados son la media de tres experimentos con una desviación estándar inferior a 0.1 %. Los productos vienen dados en µg por mL de NH₂CHO (Rotelli et al., 2016, Nature Sci. Rep.)

| Product* | | ALH 84028 (CV3) | | | | LAR 04318 (CK4) | | | EET 92042 (CR2) | | | |
|-------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------------|------|--------|-----------------|-------|------|-----------------|-----------------------|------|------|
| | | A | B | C | D | A | B | C | A | B | C | |
| Acids (µg) | C2 | Glycolic ac. 1 | 25,0 (25,1) ^b | 10,3 | 9,8 | - | - | - | - | 9,8(9,8) ^b | - | - |
| | | Oxalic ac. 2 | traces | 5,2 | 9,0 | 1,3 | 125,0 | 95,0 | 60,3 | - | - | - |
| | C3 | Pyruvic ac. 3 | 2,5 (2,5) | 1,8 | - | - | 25,0 | 25,1 | - | 68,4 (68,3) | 66,8 | 46,3 |
| | | Lactic ac. 4 | 28,7 (28,6) | 12,5 | 11,3 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Parabanic ac. 5 | - | - | - | - | 16,7 | 8,9 | - | - | - | - |
| | | Malic ac. 6 | - | - | - | - | 6,0 | 4,4 | - | - | - | - |
| | C4 | Succinic ac. 7 | 6,6 (6,6) | 0,1 | traces | - | 4,9 | 2,3 | 2,5 | - | - | - |
| | | Oxaloacetic ac. 8 | - | - | - | - | - | - | - | 3,0 (3,0) | 2,5 | 6,5 |
| | | Fumaric ac. 9 | 0,07 (0,06) | 0,05 | traces | - | - | - | - | - | - | - |
| | C5 | Ketoglutaric ac. 10 | 0,08 (0,08) | 0,07 | traces | - | - | - | - | - | - | - |
| | C6 | Citric ac. 11 | 4,8 (4,8) | 3,3 | 1,3 | 6,9 | 16,4 | 6,0 | 3,2 | 5,6 (5,7) | 3,4 | 2,1 |
| | C16 | Palmitic ac. 12 | 20,9 (20,8) | 25,2 | 21,2 | 7,4 | 47,4 | 25,9 | 8,1 | - | - | - |
| | | Stearic ac. 13 | 37,7 (37,7) | 14,5 | 9,0 | 7,9 | 83,1 | 42,6 | 33,1 | - | - | - |
| Heterocycles (µg) | Uracil 14 | 9,7 (9,7) | 3,6 | 2,5 | - | 14,4 | 0,1 | - | - | - | - | |
| | Adenine 15 | 1,5 (1,5) | 2,4 | 1,3 | - | - | 0,5 | - | 3,3 (3,3) | 1,4 | 1,1 | |
| | Guanine 16 | 1,4 (1,5) | 1,2 | 1,2 | - | - | - | - | 3,1 (3,1) | 2,9 | 2,9 | |
| | Hypoxanthine 17 | 3,7 (3,8) | 1,3 | - | - | - | - | - | 5,1(5,1) | 5,3 | 2,7 | |
| | Isocytosine 18 | 12,6 (12,5) | 0,9 | 0,1 | - | - | - | - | - | - | - | |
| | 2,6-Diaminopurine 19 | - | - | - | - | - | - | - | 7,5 (7,5) | 6,3 | 5,1 | |
| | 4(3H)-pyrimidinone 20 | - | - | - | - | - | - | - | 4,8 (4,7) | 1,7 | 1,6 | |
| | Uracil 5-carboxylic ac. 21 | 0,4 (0,4) | 0,4 | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine 22 | 25,9 (25,9) | 0,6 | - | - | 35,5 | - | - | 8,1(8,1) | 7,33 | 6,1 | |
| | A.A. (µg) | Glycine 23 | 14,3 (14,4) | 25,3 | 23,2 | 1,1 | 0,9 | 1,4 | 1,1 | 10,0 (9,9) | 28,3 | 25,1 |
| Formyl glycine 24 | | 48,7 (48,6) | 3,4 | 3,3 | - | traces | 56,7 | 29,8 | 51 (51) | 12,5 | 8,1 | |
| Alanine 25 | | 12,1 (12,1) | 6,3 | 6,0 | - | traces | 2,2 | 1,4 | 7,1 (7,2) | 9,8 | 9,0 | |
| Mix (µg) | Urea 26 | 0,9 (0,9) | 0,5 | - | 1,0 | 1,1 | 0,5 | - | - | - | - | |
| | Guanidine 27 | 50,1 (50,1) | 33,4 | 28,7 | 6,5 | 64,6 | 37,4 | 35,6 | 58,9 (58,9) | 15,4 | 10,3 | |

IMPLICACIONES EN EL ORIGEN DE LA VIDA

- La Tierra primitiva estuvo sometida a episodios de lluvia intensa de materiales condríticos e impactos
- Entorno superficial acuoso hace unos 4.3 Ga revelado por el descubrimiento de zircones
- Existencia de gases invernadero, podría favorecer la producción de compuestos orgánicos
 - P.e. en el rango $10^{-4} \leq p\text{CH}_4/p\text{CO}_2 \leq 1$ apantalla la radiación UV (Pavlov et al., 2000)
- Los procesos catalíticos de interacción de los minerales condríticos con el agua y amidas darían lugar a los bloques esenciales para la vida.
- Finalmente el mundo del RNA apareció...



CONCLUSIONES

- La porosidad de las condritas las hizo ser rocas ideales para preservar fases hidratadas, hielos y materia orgánica en su matriz:
 - Cada componente alberga claves sobre diversas regiones
- La actividad hidrotermal de los asteroides progenitores de las condritas carbonáceas viene confirmada por la naturaleza de los componentes orgánicos solubles y sus firmas no-terrestres:
 - Los minerales de las CCs participaron en presencia de agua y amidas en la síntesis e interconversión de especies orgánicas
 - La matriz de las CCs podría ser la fuente de compuestos prebióticos y la síntesis podría haber precedido la formación de la Tierra
- Nuestros resultados experimentales indican que las condritas carbonáceas catalizan la síntesis de las nucleobases, ácidos carboxílicos y aminoácidos a partir de NH_2CHO y agua caliente (140 °C).
- Los diferentes escenarios: agua caliente hidrotermal y marina son ambos favorables para ese papel catalítico, no existiendo otras rocas con tales propiedades
- Los minerales de las condritas carbonáceas llegarían a muchos lugares:
 - La vida podría haber surgido en muchos otros lugares con tales condiciones: Europa, Marte, Titán, etc...

¡Muchas gracias!

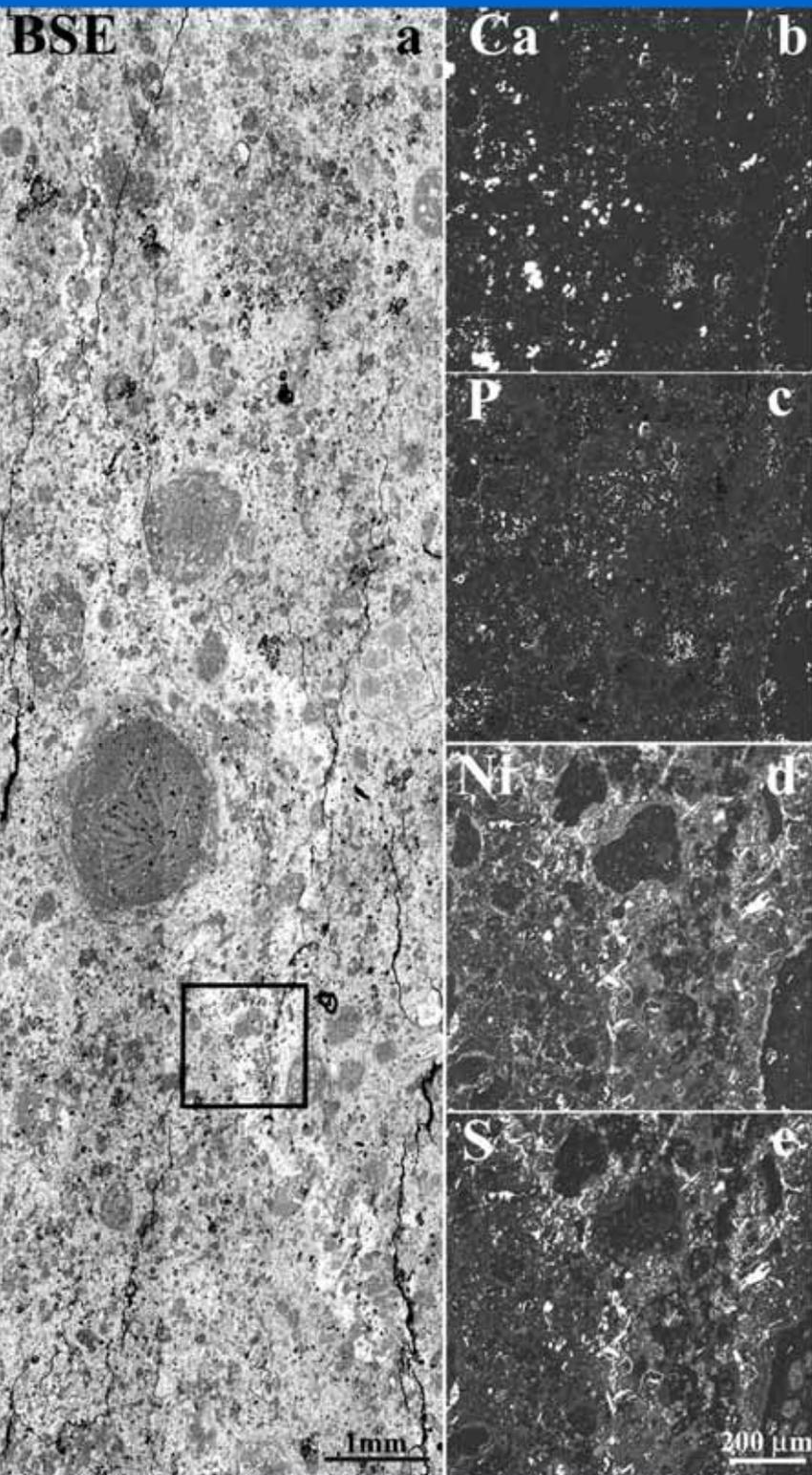
Mercès!

Obrigado

Eskerrik Asko

Thank you!





¡FLUJOS DE AGUA EN ASTEROIDES!

- En 2005 descubrimos minerales precipitados sobre la matriz de la condrita carbonácea MET 01070 (Trigo-Rodríguez & Rubin, LPSC, 2005)
- Lentes depositadas por la movilización SiO_2 , MgO y otros minerales desde los cóndrulos e inclusiones hasta la matriz: flujos de agua en asteroides (Trigo-Rodríguez et al., 2006, GCA)
- Asteroides hidratados: objetos de transición

