

# La composición química de la atmósfera primitiva del planeta Tierra

Jorge Pla-García y César Menor-Salván

**Resumen:** La atmósfera que respiramos actualmente es el resultado de un proceso de cambios e interacciones en el que la geología, la entrada de objetos extraterrestres y el nacimiento y evolución de la vida han jugado un papel esencial. En este artículo resumimos el conocimiento sobre el origen y la evolución de la composición de la atmósfera del planeta durante el Precámbrico, desde la formación del planeta hasta la *explosión cámbrica*, con los principales puntos en discusión. Revisamos los eventos clave de forma cronológica y exponemos algunas preguntas aún no respondidas.

**Palabras clave:** Tierra primitiva, atmósfera planetaria, sopa primordial, química prebiótica, origen de la vida.

**Abstract:** The atmosphere we breathe is the result of changes and interactions where geology, incoming extraterrestrial objects and origin and evolution of life have a key role. This article summarizes the current scientific view of the origin and evolution of Earth's atmosphere during Precambrian and the major events of its evolution sorted chronologically, including a review about controversial points, their implications and a discussion on the open unsolved questions.

**Keywords:** Early Earth, planetary atmosphere, primordial soup, prebiotic chemistry, origin of life.

## INTRODUCCIÓN

Un aspecto fundamental en el estudio de la historia de la atmósfera de la Tierra, y de cualquier otro planeta, así como sus procesos físico-químicos, es su estado de oxidación. Las atmósferas pueden encontrarse en un estado reducido (si sus condiciones atmosféricas impiden los procesos de oxidación debido a la eliminación completa o casi completa del oxígeno y otros oxidantes en la atmósfera o superficie), o un estado oxidado, si su composición es elevada en gases como el oxígeno, dióxido de carbono, el vapor de agua o el nitrógeno. La atmósfera de la Tierra ha pasado por estados reducidos y oxidados durante su evolución. La Tabla 1 muestra las especies dominantes en cada estado.

Es muy importante recalcar que las evoluciones de la litosfera y la hidrosfera están íntimamente ligados a la evolución de la atmósfera terrestre, debido al intercambio de materiales que se produce entre ellos a través de los denomi-

**Tabla 1.** Especies fundamentales que conforman una atmósfera oxidada y reducida

Atmósfera	H	C	N	O
Reducido	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	CO
Oxidado	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> /CO	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>

nados ciclos geoquímicos. Así, el conocimiento de la atmósfera primitiva de la Tierra y su evolución depende y emana del estudio de la litosfera y la hidrosfera de nuestro planeta.

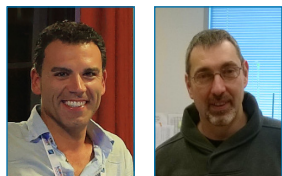
## REVISIÓN HISTÓRICA

Nuestro conocimiento actual acerca de la atmósfera de la Tierra ha sido el resultado de un gran número de trabajos científicos, a veces contradictorios, en los que se han desarrollado modelos teóricos y realizado experimentos para entender cómo la atmósfera ha evolucionado a la largo de la historia geológica del planeta, no pudiendo considerarse aún un tema cerrado, en especial en relación a la composición atmosférica de la Tierra primitiva. A continuación se exponen brevemente los trabajos que hemos considerado más significativos.

### El modelo de Oparin

El bioquímico ruso Alexander Oparin propuso una atmósfera primitiva muy reducida, formada fundamentalmente por H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> y otros hidrocarburos.<sup>[1]</sup>

Esta propuesta es la base del escenario de la *sopa prebiótica*, propuesto independientemente por Oparin y Haldane. Según su propuesta de atmósfera altamente reducida, la elevada temperatura de la atmósfera en sus primeros estadios facilitó la reacción de dichos gases para formar una "sopa" de compuestos orgánicos de los que pudo haber emergido la vida.



J. Pla-García<sup>1</sup>

C. Menor-Salván<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Astrobiología (INTA-CSIC), Southwest Research Institute, Space Science Institute. Dirección postal: INTA-Ctra. Torrejón-Ajalvir km 4, 28850, Torrejón de Ardoz

C. e.: [jpla@cab.inta-csic.es](mailto:jpla@cab.inta-csic.es)

<sup>2</sup> Georgia Institute of Technology

Recibido: 16/11/2016. Aceptado: 17/02/2017.

## Hipótesis de Urey

El químico norteamericano Harold Urey estudió espectroscópicamente las atmósferas de Júpiter y Saturno,<sup>[2]</sup> que contienen altas concentraciones de amoníaco y metano. Urey dedujo que estos planetas mantienen sus atmósferas primigenias procedentes de la nebulosa proto-solar, debido a que conservan la mayor parte del H<sub>2</sub> desde su formación. Este proceso se explica gracias a las enormes masas de estos gigantes gaseosos, que impiden el escape de los gases ligeros al espacio. Supuso, además, que los planetas terrestres, debido a su menor masa, irían perdiendo paulatinamente su H<sub>2</sub> atmosférico, haciendo que sus atmósferas fueran cada vez más oxidantes. Urey pensaba que la atmósfera de la Tierra primitiva (durante el Hadeano, entre hace 4.600 y 4.000 millones de años –en adelante Ma–) debería haber sido parecida en origen a la de Júpiter y Saturno. Por su baja masa, la Tierra habría perdido lentamente este H<sub>2</sub> y con él parte de su carácter reductor.

## Los modelos de Rubey, Holland y Walker

De forma paralela a la hipótesis de Urey, el geoquímico William Rubey defendía la hipótesis de una atmósfera primitiva formada por gases oxidados procedentes de la desgasificación del planeta recientemente formado y la intensa actividad volcánica,<sup>[3]</sup> suponiendo que su composición hubiera variado muy poco desde su origen hasta nuestros días, algo que todavía está por demostrar.<sup>[4]</sup> Dicha atmósfera estaría formada por CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, en lugar de sus contrapartidas reductoras, como el monóxido de carbono (CO), H<sub>2</sub> y amoníaco (NH<sub>3</sub>) respectivamente. En este escenario, la atmósfera primitiva estaría en un estado de oxidación neutro, debido a la presencia de pequeñas cantidades de compuestos reductores como el metano (CH<sub>4</sub>).

Apoyándose en las teorías de Rubey, Heinrich Holland desarrolló un modelo según el cual la atmósfera estuvo formada en una primera fase por gases reductores de origen volcánico; y en la segunda, a medida que se estructuraba el planeta y se formaba lentamente el núcleo terrestre, la desgasificación volcánica fue liberando gases cada vez más oxidantes.<sup>[5]</sup> Hoy sabemos que el núcleo terrestre se formó muy rápidamente, por lo tanto la primera fase de Holland difícilmente se habría producido.

En estudios independientes, James Walker defendió la existencia de una atmósfera primitiva compuesta principalmente por CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> procedentes de las emisiones volcánicas, tal como sugirió Rubey, con ausencia de O<sub>2</sub> (al menos en la superficie), y presencia de H<sub>2</sub> procedente del balance entre la desgasificación volcánica y el escape al espacio.<sup>[6]</sup>

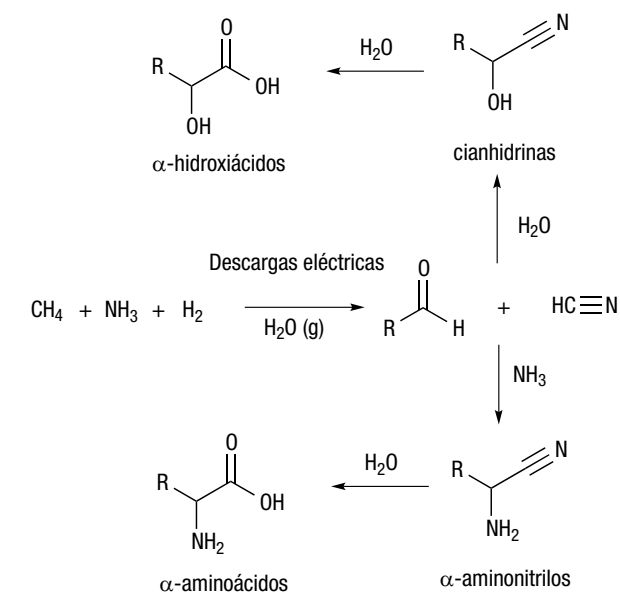
## Modelos actuales

Posteriormente Carl Sagan y sus colaboradores postularon la presencia de grandes cantidades de NH<sub>3</sub> y, por lo tanto, el estado reducido de la atmósfera.<sup>[7]</sup>

En la actualidad, la comunidad científica se inclina por la existencia de una atmósfera primitiva débilmente reductora,<sup>[8]</sup> razonando que la teoría de Oparin de una atmósfera muy reducida, compuesta principalmente de CH<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub> es muy poco probable debido, entre otros motivos, a que el NH<sub>3</sub> no pudo ser muy abundante ya que, aunque es posible que existiera una capa de hidrocarburos, ésta sería incapaz de bloquear la radiación ultravioleta que destruiría rápidamente el NH<sub>3</sub>. Además se piensa que el H<sub>2</sub> debió escapar al espacio en grandes cantidades, dejando al N<sub>2</sub> como componente principal de la atmósfera.<sup>[9]</sup> La pérdida de gases reductores, unida a la incorporación de nuevos gases oxidantes gracias a la desgasificación volcánica y la incorporación de volátiles en los cometesimales de los grandes bombardeos temprano y tardío, favorecieron, muy probablemente, un entorno débilmente reducido, en el que los gases N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O y en menor medida, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> habrían dominado la atmósfera de la Tierra primitiva.

## La composición de la atmósfera y el Origen de la Vida

Stanley Miller, estudiante de doctorado de Urey, realizó en 1953 un experimento seminal que constituyó el nacimiento formal de la Química Prebiótica. Simuló una atmósfera formada por una mezcla de metano, amoníaco, hidrógeno y vapor de agua, la atmósfera primitiva postulada por Urey. Simuló grandes tormentas eléctricas mediante descargas generadas por una bobina Tesla, dando como resultado la formación de una abundante cantidad de materia orgánica, de la que separó mediante cromatografía en papel una serie de aminoácidos, con alta concentración de glicina y alanina (Esquema 1). Este experimento abrió las ideas de la abiogénesis u origen químico de la vida al campo de la Ciencia experimental.



Esquema 1. Síntesis de Miller de aminoácidos e hidroxiaácidos a partir de una hipotética atmósfera primordial reducida

Una vez estudiado el experimento de Miller con métodos analíticos modernos, se vio que podían producirse una gran variedad de aminoácidos e hidroxiaácidos. El paso fundamental es la formación de cianuro de hidrógeno (Esquema 1),<sup>[10]</sup> que posibilita la formación de amino e hidroxiaácidos mediante las síntesis de Strecker y de la cianhidrina respectivamente.<sup>[11]</sup>

El impacto del experimento de Miller fue enorme, puesto que si asumimos que la atmósfera de la Tierra primitiva tenía la composición propuesta por Urey, la irradiación de ésta atmósfera (ya sea mediante tormentas eléctricas o radiaciones procedentes del Sol y rayos cósmicos) conduciría a un escenario en el que se acumularían grandes cantidades de los componentes básicos de las células vivas.

La propuesta de Rubey y los modelos posteriores constituyeron la primera gran crítica a las implicaciones del experimento de Miller-Urey en el Origen de la Vida, debido a que la eficiencia en la producción de materia orgánica de estas atmósferas oxidadas o débilmente reducidas era mínima. La composición de la atmósfera primitiva de la Tierra es una cuestión esencial para entender el Origen de la Vida sobre nuestro planeta: confirmar que una atmósfera con base de nitrógeno y un contenido significativo en metano daría soporte a los modelos experimentales que explican el origen de moléculas orgánicas fundamentales. El metano atmosférico, en presencia de una fuente de energía (radiación UV o descargas eléctricas) daría lugar a dos reacciones clave: formación de acetileno y formación de cianuro de hidrógeno (Figura 1). La fotoquímica del acetileno en presencia de vapor de agua produce precursores fundamentales, como el ácido glioxílico, y el cianuro de hidrógeno es un precursor de urea, formamida y formiato amónico, que a su vez son esenciales en la formación de bases<sup>[12]</sup> e incluso en la Evolución Química hacia la formación del ARN, dado que la urea y el formiato promueven la incorporación de fosfato a moléculas orgánicas y precursores de ARN, como el monofosfato de adenosina.<sup>[13]</sup>

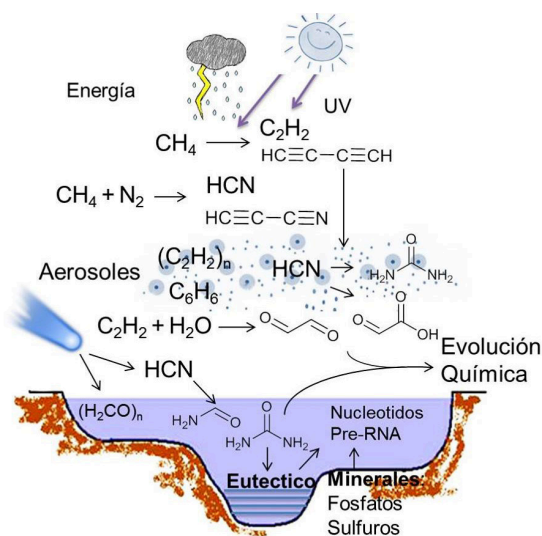


Figura 1. La composición atmosférica es esencial para entender el origen de los precursores de la vida. Las reacciones inducidas por radiación ultravioleta o descargas en una atmósfera de nitrógeno rica en metano pudieron ser los primeros pasos hacia la vida

## Evolución de la atmósfera terrestre

La composición de los cuerpos del Sistema Solar y sus atmósferas depende de la zona donde comenzó su proceso de formación por acreción gravitatoria, de tal forma que la distancia cuerpo-estrella y su gradiente térmico juegan un papel fundamental.

### Formación de la Tierra (~4.568 – 4.538 Ma)

En el caso de la Tierra, los planetesimales rocosos que formaron parte de la acreción eran ricos en minerales formados a altas temperaturas, empobrecidos en volátiles y conteniendo principalmente óxidos, metales y silicatos.<sup>[14]</sup> A nuestro planeta recién formado lo conocemos como proto-Tierra, aquel en el que los procesos de diferenciación planetaria (los materiales más densos se hunden hacia el centro debido a la gravedad, mientras que los más ligeros flotan hacia la corteza) no se habían producido todavía.

### Océano de magma (~4.538 – 4.490 Ma)

En los impactos de planetesimales, grandes cantidades de energía fueron liberadas en forma de calor. Este calor derretió la superficie, convirtiéndola en un océano de magma.<sup>[15]</sup> La superficie estuvo fundida hasta que la Tierra comenzó a enfriarse debido a la pérdida de gases ligeros al espacio y al hecho de que la luminosidad solar en el rango visible fue significativamente menor que la actual (véase la *Paradoja del joven Sol tenue*).

Podemos identificar tres etapas bien diferenciadas en la historia de la atmósfera de la Tierra: *i*) atmósfera primigenia (reducida); *ii*) atmósfera secundaria (débilmente reductora) y *iii*) atmósfera biótica (Tabla 2).

### 1. Atmósfera primigenia (~4.490 – 4.400 Ma)

En la actualidad no existe consenso en la comunidad científica sobre la existencia de esta primera atmósfera, debido a la dificultad que tendría para mantener sus gases más ligeros.

El campo magnético planetario es el escudo protector de la atmósfera, el cual evita su erosión y pérdida de agua. Este campo magnético es producido por el efecto dinamo creado a raíz de los movimientos convectivos del núcleo externo terrestre (compuesto de hierro-níquel fundido) y el movimiento de rotación de dicho núcleo debido a la rotación de la Tierra (efecto Coriolis).

Si la Tierra no hubiera tenido un campo magnético estable en sus primeros estadios, los gases escaparían al espacio debido a dos procesos de erosión atmosférica característicos de las fases iniciales de una estrella como el Sol: el intenso viento solar primitivo; y la intensa radiación ultravioleta solar<sup>[16]</sup> que dominó la química de la parte alta de la atmósfera. Además de estos dos procesos, los impactos de planetesimales gigantes, como el que pudo dar origen a la formación de la Luna, hace aproximadamente 4.518±10 Ma,<sup>[17]</sup> habrían contribuido también a la erosión de la atmósfera primigenia. La existencia de este campo magnético terrestre es apoyada por la evidencia de isótopos de

Tabla 2. Fases de la atmósfera terrestre frente a las eras geológicas

SUPEREON	EON	ERA	ATMÓSFERA	MILLONES AÑOS ATRÁS	EVENTO
FANEROZOICO				~542 - Hoy	Vida animal
PRECAMBRICO	PROTEROZOICO	TARDÍO	ATMÓSFERA BIÓTICA	~570	Evento Shuram: enorme impacto que redujo la oblicuidad terrestre
				~582	Glaciación Gaskiers
				~635-582	Periodo interglaciar
		MEDIO		~650-635	Glaciación Marinoan. Multicelularidad (~640 Ma)
				~700-655	Periodo interglaciar
				~730-705	Glaciación Sturtian
	ARCAICO	TEMPRANO		~1.700 - 1.000	Los estromatolitos alcanzan su mayor abundancia y diversidad (~1.200 Ma)
				~1.800	
				~1.900	Atmósfera y fondo oceánico aeróbicos
		TARDÍO		~2.000	Fin de glaciación
				~2.400 - 2.100	El aumento de O <sub>2</sub> consume CH <sub>4</sub> (además de ser tóxico para los metanógenos), haciendo descender las temperaturas: Glaciación Huronian. Teoría Tierra Bola de Nieve
				~2.400	Gran Evento Oxidativo (GOE): el O <sub>2</sub> comienza a acumularse en la atmósfera
	HADEANO	TEMPRANO		~2.500	Cianobacterias comienzan a acumular O <sub>2</sub> en la atmósfera (fotosíntesis)
				~2.800 - 2.500	Condiciones reductoras en los fondos oceánicos (formaciones de hierro bandeado). Primeros estromatolitos contrastados (~2.600 Ma)
				~2.900	Glaciación Pongolian debida a los hidrocarburos acumulados en la atmósfera que apantallaban frente a UV. Teoría Tierra Bola de Nieve
		MEDIO		~3.000	Primeras cianobacterias productoras de O <sub>2</sub> (fotosíntesis oxigénica). Formación de placas continentales
				~3.400 - 3.100	El metano se ha acumulado en la atmósfera, y la concentración de CO <sub>2</sub> ha disminuido un orden de magnitud
				~3.500	Primeros fósiles (Strelley Pool, Australia)
HADEANO	TEMPRANO	~3.700 - 3.600	Los metanógenos comienzan a producir metano		
		~3.850	Posibles evidencias de actividad biológica (podrían ser incluso anteriores a 4.100 Ma) al identificarse isótopos de carbono en apatitas: metanógenos que consumirían CO <sub>2</sub> (descenso de CO <sub>2</sub> y aumento de CH <sub>4</sub> )		
		~4.100 - 3.900	Gran Bombardeo Tardío (LHB): aporte de grandes cantidades de H <sub>2</sub> O y abundante vulcanismo (grandes cantidades de CO <sub>2</sub> a la atmósfera).		
	HADEANO	~4.200	Clima Templado		
		~4.400	Formación de océano de agua líquida (datos isótopos en granos de circones), gracias a que el CO <sub>2</sub> compensa el joven Sol tenue Gran Bombardeo Temprano (incorporación de H <sub>2</sub> O y orgánicos procedentes de asteroides carbonáceos). El CO <sub>2</sub> (volcanes), compensa la paradoja del joven Sol tenue: la Tierra se enfría pero más lentamente (agua líquida)		
		~4.490	Tierra formada: núcleo y corteza (diferenciación planetaria). Primera atmósfera: H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O. Muy inestable por la pérdida de gases ligeros al espacio, lo que conlleva, sumado a una menor luminosidad solar en el visible, un enfriamiento de la Tierra		
		~4.518±10	Gran impacto que formó la Luna		
		~4.538	Proto-Tierra formada. Formación de océano de magma debido al elevado calor de las colisiones (que enterran CO <sub>2</sub> )		
		~4.568	Origen del Sistema Solar (elementos más antiguos, las CAIs). Comienza el proceso de formación de la Tierra agregando planetesimales		

nitrógeno en el suelo e implica una evolución atmosférica desde la formación del planeta.<sup>[18]</sup> Estos circones proceden de la zona Jack Hills del terreno Narryer Gneis, al oeste de Australia.

Por tanto, de haber existido, la atmósfera primigenia habría tardado en constituirse alrededor de 50 Ma desde la formación de la proto-Tierra, tiempo necesario para la desgasificación de los gases enterrados en el proceso de formación del núcleo terrestre. Esta atmósfera estaría por tanto dominada por gases reductores procedentes de la nebulosa solar (principalmente H<sub>2</sub>) y los emitidos por actividad volcánica (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O).

La pérdida de H<sub>2</sub> primigenio al espacio está aún bajo debate. Mientras que Tian y colaboradores defienden que la atmósfera primitiva era rica en este gas (con una presión parcial de aproximadamente 0.1 bar) debido a su supuesto lento escape hidrodinámico al espacio,<sup>[19]</sup> Catling<sup>[9]</sup> argumenta que su pérdida fue considerable, y no debería considerarse su contribución a la posterior evolución atmosférica.

## 2. Atmósfera secundaria (~4.400 – 3.400 Ma)

Entendemos como atmósfera secundaria aquella en la que, aun habiendo surgido la vida en la Tierra a lo largo de dicho período (hace aproximadamente ~4.000-3.800 Ma), su impacto sobre la atmósfera no fue apreciable.

Esta atmósfera secundaria se formó al añadirse paulatinamente gases procedentes del manto y los aportados en los impactos estocásticos de planetesimales rocosos, vaporizados en la colisión, concretamente en los Grandes Bombardeos Temprano y Tardío. Estos gases pudieron ser H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.<sup>[20]</sup> A medida que las plumas de impacto se enfriaron, se pudieron haber formado moléculas mayores como HCN, NH<sub>3</sub> y CH<sub>4</sub>.

### Bombardeo temprano (4.400 – 3.800 Ma)

La rápida formación del núcleo de la Tierra debió dejar el manto carente de elementos siderófilos (como el oro y el platino), sin embargo muestras estudiadas de la Luna y el manto de la Tierra revelan inesperadas concentraciones



de estos elementos casi idénticas a las identificadas en los meteoritos de tipo condriticos.<sup>[21]</sup> Una explicación a estas elevadas concentraciones podría ser que, durante las últimas etapas de la acreción planetaria y después de que el núcleo terrestre y la Luna se hubieran formado, el manto hubiera recibido un aporte considerable de cuerpos ricos en material siderófilo, principalmente asteroides condriticos carbonáceos y cometas. Denominamos al proceso *el Bombardeo Temprano* (*Late Veneer*, Figura 2). En la Figura 2 se puede apreciar como hay zonas del manto actual que tienen un enriquecimiento de wolframio similar al del manto primitivo ( $\epsilon_w = 0.15$ ). Estas zonas podrían haber “sobrevivido” al Bombardeo Temprano, es decir, que no habrían sido enriquecidas con agua y volátiles en la misma proporción que el resto.

El origen del Bombardeo Temprano pudo ser la migración planetaria de Júpiter, que fue atraído gravitacionalmente por los planetesimales del disco interior del Sistema Solar, atravesando el cinturón de asteroides y desplazando los asteroides de tipo cometario (condritas carbonáceas) desde la zona exterior del cinturón hacia el interior del Sistema Solar.<sup>[22]</sup>

Estudios en zircones del Hadeano, sugieren que la primera corteza continental solidificada se formó entre 90 y 160 Ma<sup>[23]</sup> después del impacto que originó la Luna, por lo que se deduce que el Bombardeo Temprano tuvo que iniciarse hace aproximadamente 4.400 Ma<sup>[24]</sup> y duró unos 500 Ma finalizando de forma catastrófica con el Gran Bombardeo Tardío, hace 3.900-3.800 Ma.<sup>[25]</sup>

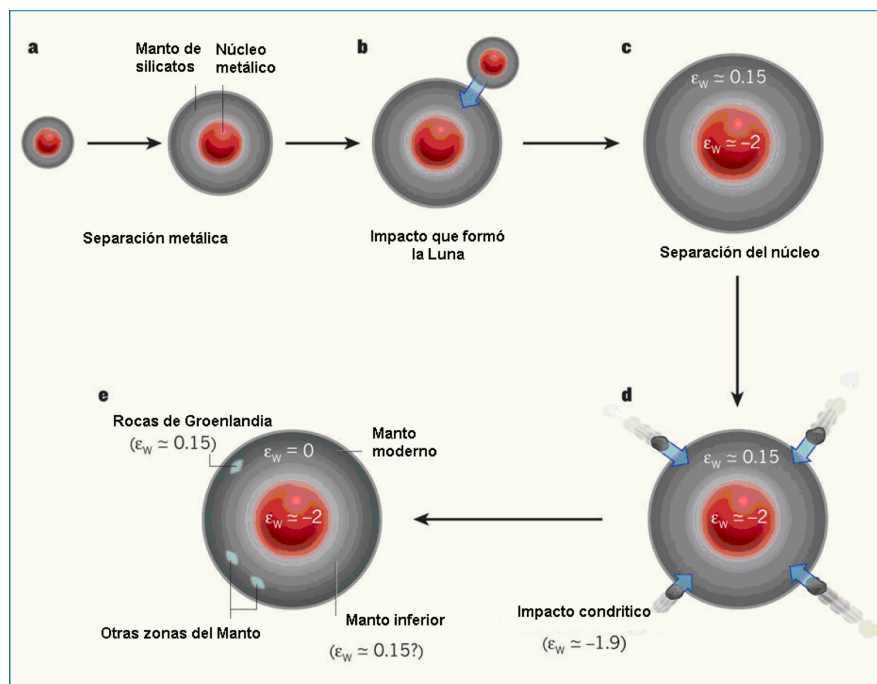
Durante este período se añadieron a la atmósfera ingredientes volátiles esenciales para el origen de la vida<sup>[26]</sup> como agua, CO, CO<sub>2</sub>, y CH<sub>4</sub>, además de NH<sub>3</sub>, HCN y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Un indicio de ello es que estos compuestos se han encontrado en los cometas estudiados hoy en día, como es el caso

del cometa Churyumov-Gerasimenko.<sup>[27]</sup> La presencia de acetileno, cianuro de hidrógeno y metano está en consonancia con nuestros modelos de Química Prebiótica. Los volátiles como el H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub> se disolvieron en fluidos magmáticos, degasificándose posteriormente a través de los volcanes como demuestran las observaciones de helio primordial desgasificado en las dorsales oceánicas.<sup>[28]</sup>

*Océanos de agua líquida (~4.400 Ma)*

El registro geológico de la época en la que pudo haber una atmósfera primigenia es prácticamente inexistente, aunque hay evidencias de algunos granos de zircón con 4.404 Ma de antigüedad,<sup>[29]</sup> lo que sugiere que la corteza terrestre se podría haber constituido unos 140 Ma después de la formación del planeta. El estudio isotópico del oxígeno de estos granos de zircón indica un origen magmático evolucionado del mineral, confirmando su interacción con una hidrosfera líquida a baja temperatura durante su formación.<sup>[30]</sup> Con estos datos podemos intuir el siguiente escenario hace unos 4.400 Ma: la existencia de una corteza continental con océanos de agua líquida, el consecuente enfriamiento del océano de magma y nubes de vapor de agua en las capas bajas de la atmósfera.

Estas condiciones relativamente favorables sugieren un planeta potencialmente habitable y aumentan las probabilidades de una biosfera en el Hadeano. La procedencia del agua terrestre sigue siendo un tema en discusión. Existen dos corrientes diferenciadas para tratar de explicarla, una más tradicional que posiciona el origen del agua en cometas y asteroides agregados en los grandes Bombardeos Temprano y Tardío, y otra más reciente defendiendo que el agua ya se encontraba en los planetesimales que formaron la proto-Tierra.



**Figura 2.** Bombardeo temprano.<sup>[29]</sup> El enriquecimiento en wolframio ( $\epsilon_w$ ), como indicador del enriquecimiento en elementos siderófilos, es un dato clave explicado por el aporte de material en un intenso bombardeo meteorítico. Adaptado de Kleine *et al.* 2011<sup>[25]</sup>

© 2017 Real Sociedad Española de Química

### Gran Bombardeo Tardío (~4.100–3.900 Ma)

Se conoce como Gran Bombardeo Tardío (*Late Heavy Bombardment* o LHB) el evento puntual en el que los cuerpos interiores del Sistema Solar fueron bombardeados por planetesimales, especialmente cometesimales procedentes de las regiones externas, añadiendo más contenido de volátiles al ya aportado por el Bombardeo Temprano.<sup>[31]</sup>

El modelo más aceptado para explicar el Gran Bombardeo Tardío es el modelo de Niza,<sup>[32]</sup> según el cual este evento se produjo de forma puntual debido a que una resonancia entre las órbitas de Júpiter y Saturno originó una inestabilidad en los cuerpos de las regiones externas del Sistema Solar: Neptuno adelantó a Urano y ambos permutaron sus posiciones desplazando sus órbitas hacia las regiones exteriores perturbando a los objetos helados de esta zona, muchos de los cuales se precipitaron hacia el interior del Sistema Solar. Una consecuencia directa de este acontecimiento podría ser la gran similitud química de la Tierra y la luna de Saturno Titán, ya que ambos habrían recibido un aporte similar de volátiles de estos cuerpos helados migrados.<sup>[33]</sup>

Recientes investigaciones en lechos con esférulas de impacto procedentes de asteroides del cinturón E sugieren que el LHB, en lugar de producirse de forma puntual, se extendió por todo el Arcaico y Proterozoico temprano, terminando aproximadamente hace 1.700 Ma. Se han encontrado al menos siete lechos de esférulas con una antigüedad de entre 3.470 y 3.230 Ma, cuatro entre 2.630 y 2.490 Ma y una entre 2.100 y 1.700 Ma.<sup>[34]</sup>

### Emisión de gases oxidados por vulcanismo

La rápida formación de la litosfera terrestre refuerza la teoría de una transición rápida de una atmósfera reducida débilmente reductora, debido al enterramiento de hierro, agua y carbonatos hacia el núcleo, desgasificados poco después en la litosfera a través de los volcanes. Los principales gases emitidos fueron  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ .

El  $CO_2$  aportado por vulcanismo fue acumulándose en la atmósfera, debido a que su proceso de eliminación, la carbonatación (proceso en el que el  $CO_2$  atmosférico es arrastrado por la lluvia y fijado en forma de carbonatos), era prácticamente inexistente por dos motivos:

- El área de los continentes era más reducida en aquella época, por tanto también lo fue el área de exposición de minerales a la carbonatación.
- La intensidad de las lluvias, que arrastra el  $CO_2$  a la superficie era muy débil.

### Primeros microorganismos (~4.100 Ma)

Hoy en día hay consenso en la comunidad científica en cuanto al período aproximado en el que apareció la vida en la Tierra. Este se suele acotar entre 4.500 y 3.850 Ma.<sup>[35]</sup> De hecho los fósiles más antiguos conocidos hasta la fecha, descubiertos en la formación Strelley Pool de Australia,<sup>[36]</sup> tienen una antigüedad de 3.400 Ma. Estos fósiles de complejos microorganismos sugieren que la vida debió surgir mucho antes debido al tiempo requerido para evolucionar hasta esa complejidad.

A partir de los estudios llevados a cabo en apatitos de la isla Akilia en Groenlandia,<sup>[37]</sup> se sospecha que la vida en la Tierra podría haber aparecido hace más de 3.850 Ma, aunque algunos autores lo ponen en duda.<sup>[38]</sup> El carbonato presente en éstos minerales muestra un enriquecimiento en carbono-12 que podría explicarse como la consecuencia de actividad biológica en este período, si bien los resultados no son concluyentes. En la misma línea, una reciente investigación sugiere que la vida podría haber estado presente hace 4.100 Ma, según los estudios de la composición isotópica de carbono en zircones que podría ser compatible con actividad biológica,<sup>[39]</sup> aunque la comunidad científica se encuentra dividida al respecto.

Para evaluar el volumen habitable en superficie y subsuelo de una posible biosfera de microbios primordiales (como por ejemplo bacterias hipertermofílicas), se han desarrollado simulaciones numéricas del grado de metamorfismo térmico de la corteza terrestre durante el Gran Bombardeo Tardío.<sup>[40]</sup> Los resultados muestran que no hay ningún escenario plausible en el que la Tierra fuera completamente esterilizada, al menos desde el final de la acreción primaria planetaria y el supuesto impacto que posiblemente formó la Luna. Por tanto la vida pudo haberse formado antes o durante los bombardeos. Aunque no existen registros fósiles de estas formas de vida primordiales, los microbiólogos tienen razones para pensar que los primeros seres vivos eran procariotas metanógenos anaerobios que utilizaban gases de origen volcánico ( $CO_2$  e  $H_2$ ) como aceptor y donador de electrones y produciendo como desecho grandes cantidades de  $CH_4$ .<sup>[41]</sup> En la atmósfera actual, el  $CH_4$  tiene un tiempo de vida corto, de tan sólo 10 años debido a su fotólisis (destrucción) en presencia de oxígeno, pero en la atmósfera secundaria debido a la ausencia de  $O_2$ , la fotólisis del metano es más lenta, con un tiempo de vida del  $CH_4$  de unos 10.000 años. Por este motivo los organismos metanógenos pudieron mantener los niveles atmosféricos mil veces más altos que los actuales.<sup>[8]</sup>

Estos organismos unicelulares debieron haber vivido en los océanos u otros ambientes protegidos de la letal radiación UV solar, ya que la superficie debió estar expuesta a esta radiación altamente energética por la ausencia de ozono atmosférico que hace el papel de escudo protector en la actualidad.

Existen registros geológicos que evidencian un descenso considerable del  $CO_2$  atmosférico hace unos 3.500 Ma, que probablemente responda al citado aumento del  $CH_4$  atmosférico.<sup>[42]</sup> Este ascenso de  $CH_4$  habría elevado la temperatura de la Tierra (ya que es un eficiente gas de efecto invernadero), intensificando las lluvias, las cuales favorecen la eliminación del  $CO_2$  atmosférico por fijación en rocas carbonatadas.

Cabe destacar que en esta época también hubo otras fuentes de  $CH_4$  de origen abiótico como los impactos de planetesimales y la interacción del agua marina rica en  $CO_2$  con las rocas ultramáficas (rocas ígneas con poco sílice, ricas en olivino, silicato de hierro y magnesio), proceso denominado serpentización, que tiene lugar en los sistemas de circulación hidrotermal de las dorsales oceánicas.<sup>[43]</sup>

Con el tiempo los niveles de  $\text{CO}_2$  fueron decreciendo debido a un aumento de la tasa de  $\text{CH}_4$  en la atmósfera y al crecimiento del área de los continentes que favorece su eliminación (se favorece la mencionada carbonatación).

Un estudio llevado a cabo en afloramientos de dacita en Sudáfrica muy bien preservados (3.500 Ma) revela que la pérdida de volátiles en la exosfera, bajo condiciones de un campo magnético entre un 50 y un 70% más débil que el actual, habría afectado a la composición atmosférica en torno a 3.450 – 3.400 Ma.<sup>[44]</sup>

### 3. Atmósfera biótica (~3.300 Ma – hoy)

Unos 500-600 Ma después de su aparición, la presencia de vida modificó considerablemente las condiciones de la atmósfera. El desarrollo, evolución y crecimiento de la vida en la superficie terrestre ha ido incrementando la cantidad de  $\text{O}_2$  en la atmósfera, desde un 1% hasta el 21% de la actualidad.

#### *Fotosíntesis oxigénica (~3.000 - 2.500 Ma)*

Este período, que habría coincidido con la era geológica del Arcaico Tardío, es de especial interés porque en él se piensa<sup>[45]</sup> que evolucionaron los primeros organismos generadores de  $\text{O}_2$  (cianobacterias) iniciándose la fotosíntesis oxigénica.<sup>[46]</sup> Aunque este fue el primer período de la historia terrestre en el que el oxígeno comenzó a liberarse a la atmósfera, la cantidad total acumulada en ella era todavía muy baja.

#### *El $\text{O}_2$ se acumula en la atmósfera (~2.400 Ma)*

En la actualidad, la comunidad científica acepta que el momento de la historia terrestre donde el  $\text{O}_2$  alcanzó niveles considerables en la atmósfera, denominado Gran Evento Oxidativo (Great Oxidation Event o GOE), fue hace aproximadamente 2.400 Ma, coincidiendo con el final del Arcaico Tardío y el comienzo del Proterozoico Temprano.<sup>[5]</sup>

Aunque existen cianobacterias fotosintéticas generando oxígeno desde hace 3.000 Ma, no se desencadenó el GOE hasta que, 600 Ma después, tuvo lugar una intensa proliferación de bacterias y posiblemente el nacimiento de los primeros eucariotas.<sup>[47]</sup> Se liberaron grandes cantidades de  $\text{O}_2$ , que fueron modificando el carácter reductor de la superficie de los océanos y de la propia atmósfera hacia uno cada vez más oxidante. Una evidencia de la oxidación de la atmósfera es la interrupción de la formación de hierro bandeado (BIFs por sus siglas en inglés).<sup>[48]</sup>

Este incremento de  $\text{O}_2$  atmosférico consumió enormes cantidades de  $\text{CH}_4$  por recombinación fotoquímica. Al ser el  $\text{CH}_4$  un eficiente gas de efecto invernadero, su drástico descenso desencadenó una nueva glaciación hace aproximadamente 2.400 Ma, como puede comprobarse en el registro geológico del Supergrupo Huronian,<sup>[49]</sup> con la presencia de óxido férrico (evidenciando alto contenido de  $\text{O}_2$ ) sobre el material glaciario.

El aumento drástico de  $\text{O}_2$  atmosférico implica el incremento de ozono, debido a la fotodisociación de la

molécula de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) por efecto de la luz, dando lugar a dos partículas de oxígeno atómico (O) las cuales se recombinan con el oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) para formar ozono ( $\text{O}_3$ ), actuando este como escudo protector de la letal radiación UV solar, permitiendo la vida sobre la superficie terrestre en lugar de restringirla solo al fondo de los océanos.

#### *Importancia del nitrógeno en la atmósfera primitiva.*

El nitrógeno cumple un papel primordial para el desarrollo de la vida en la Tierra, formando parte de los ácidos nucleicos, aminoácidos y proteínas. En la atmósfera actual es un elemento tan común (78%) gracias a la inercia química del  $\text{N}_2$ . El nitrógeno no puede ser asimilado directamente por la mayoría de los organismos, por eso se hace imprescindible su fijación en la biosfera. Entendemos por fijación de nitrógeno la combinación de nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ) con  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2$  para generar óxidos (como el NO) o amonio asimilables por los seres vivos. Dicha fijación puede realizarse de forma biótica o abiótica.

Al parecer, un cambio en las condiciones ambientales de la Tierra primitiva produjo el cambio de fijación abiótica a fijación biótica del nitrógeno:<sup>[50]</sup> durante los primeros 1.000 Ma, la concentración de nitrógeno sería similar a la actual y la de  $\text{O}_2$  despreciable, sin embargo se produciría NO gracias a la disociación fotoquímica del  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Recordemos que en este período la concentración de  $\text{CO}_2$  era considerablemente alta. El posterior descenso del  $\text{CO}_2$ , en el período comprendido entre 3.800-3.500 Ma, produjo una disminución drástica en la tasa de formación de NO. Parece que durante éste período de descenso en la formación de óxidos de nitrógeno tuvo lugar la evolución de las rutas bioquímicas de fijación de nitrógeno.<sup>[51]</sup>

### Atmósfera y cambios climáticos: las glaciaciones del precámbrico

#### *Glaciación Pongola (~3.000 – 2.800 Ma)*

La aparición de esta glaciación pudo ser debida al aumento de metano atmosférico, que alcanzó una proporción  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 1$  formando fotoquímicamente hidrocarburos complejos.<sup>[52]</sup> Estos hidrocarburos complejos habrían producido un apantallamiento de la atmósfera absorbiendo la radiación solar incidente y remitiéndola hacia el espacio, enfriando la Tierra e induciendo una era glacial. Este apantallamiento queda evidenciado en los estudios del MIF (Mass Independent Fractionation) de los isótopos de azufre en minerales. El MIF sólo sucede cuando la radiación ultravioleta rompe el  $\text{SO}_2$  elevando los valores de fraccionamiento en los minerales sulfurados, lo que se conoce como un MIF elevado. Sólo un apantallamiento que proteja frente a esta radiación hace descender los valores de MIF drásticamente, evidenciando ausencia de fraccionamiento. Por lo tanto, se asocia un MIF bajo a un fuerte apantallamiento atmosférico frente a la radiación solar (por ejemplo en una glaciación) y un MIF elevado a la ausencia de apantallamiento.<sup>[46]</sup>

### *Intervalo interglacial (~2.800 – 2.400 Ma)*

En el intervalo entre ambas glaciaciones, el registro geológico nos muestra de nuevo un MIF elevado, debido muy probablemente a que muchos organismos metanógenos perecieron por las bajas temperaturas. Este descenso de metanógenos redundó en una disminución de hidrocarburos complejos que apantallan frente a la radiación solar, volviendo a calentar la Tierra. Además, al descender el nivel de CH<sub>4</sub>, la proporción CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> volvería a exceder la unidad haciendo de dicha combinación una eficiente retroalimentación positiva del efecto invernadero.

### *Glaciación Huroniana (~2.400 – 2.100 Ma)*

Esta segunda glaciación esta mejor caracterizada geológicamente y pudo haberse producido por la mencionada destrucción de CH<sub>4</sub> atmosférico. La reducción significativa en la tasa de desgasificación de los volcanes hace entre 2.600 y 2.400 Ma<sup>[52]</sup> combinada con la emergencia de nuevos continentes, pudo haber generado unos niveles más bajos de CO<sub>2</sub> que permitieron al O<sub>2</sub> atmosférico destruir grandes cantidades del CH<sub>4</sub> recientemente aparecido, lo que disminuyó el efecto invernadero de la Tierra además de incrementar el ozono atmosférico (O<sub>3</sub>) el cual realiza un eficiente apantallamiento, produciendo como era de esperar que los valores de MIF se mantuvieran muy bajos desde entonces hasta la actualidad.

### *Glaciaciones del neoproterozoico*

Durante esta era se producen las glaciaciones Sturtian (~730-705 Ma), Marinoan (~650-635 Ma) y Gaskiers (~582 Ma).

### *Glaciaciones posteriores*

Aunque se excede del objetivo de este artículo, merece la pena mencionar que las glaciaciones posteriores se desarrollaron en latitudes altas manteniendo la totalidad de la superficie del planeta congelada en lugar de solo las zonas ecuatoriales (teoría “Tierra bola de nieve”). Este cambio en el sistema climático coincide con el mayor descenso de δ<sup>13</sup>C registrado, denominado evento *Shuram*, interpretado como el resultado de un impacto enorme que disminuyó la oblicuidad de la eclíptica terrestre haciendo que el sistema climático de la Tierra adoptara su configuración actual.<sup>[52]</sup>

## **Algunas cuestiones abiertas**

### *Paradoja del joven Sol tenue*

La presencia de agua líquida hace 4.400 Ma, poco después de que la Tierra se formase, y las evidencias de vida primitiva durante el Arcaico plantean un serio problema: los estudios de evolución estelar concluyen que debido a una progresiva acumulación de helio en el núcleo de nuestra estrella, su luminosidad en el rango visible debió ser un 30% más débil durante el Hadeano y Arcaico que en la actualidad (a diferencia de la radiación EUV, la radiación visible del Sol se incrementa con la edad)<sup>[54]</sup> y no habría proporcionado suficiente calor para mantener agua líquida en la superficie. Este dilema se conoce como paradoja del

joven Sol tenue (faint young Sun paradox), y ha motivado la publicación de numerosas hipótesis intentando resolverlo. Esta idea fue introducida por primera vez en 1972.<sup>[7]</sup> Las consecuencias para el clima de la Tierra son claras: si la composición de su atmósfera no hubiera cambiado a lo largo de su historia, la temperatura media superficial habría estado por debajo del punto de congelación del agua los primeros 2.000 Ma.

Una de las hipótesis más aceptadas es que la Tierra se sobrecalentó debido a que fue víctima de un efecto invernadero descontrolado: el CO<sub>2</sub> (uno de los principales gases emitidos por los volcanes) junto con otros gases de efecto invernadero como el metano y, posiblemente el etano, pudieron compensar la bajada de temperaturas debido a la menor luminosidad solar.<sup>[41]</sup>

Los cambios en el albedo terrestre también han sido propuestos como posible explicación a la paradoja del joven Sol tenue.<sup>[55]</sup> Sin embargo, es poco probable que este cambio en el albedo hubiera sido capaz por sí solo de mantener la Tierra primitiva caliente.

El CO<sub>2</sub> y vapor de agua atmosféricos pudieron haber proporcionado suficiente calentamiento, sin embargo, estudios en paleosuelos (suelos fósiles) sugieren que las concentraciones de CO<sub>2</sub> fueron menores a los 0,1 bares o 300 veces el nivel atmosférico actual (PAL, present atmospheric level) necesarios para mantener el calentamiento. Además, la concentración de vapor de agua en la atmósfera esta limitada por su presión de saturación. La cantidad requerida de CO<sub>2</sub> atmosférico podría reducirse hasta los 0,02 bares si se añaden 1.000 ppm (partes por millón) de metano, lo que parece razonable si los metanógenos fueran una parte importante del ecosistema del Arcaico, como sugieren algunos estudios.<sup>[28]</sup>

La presión parcial de CO<sub>2</sub> podría reducirse en un factor 2 si la presión parcial del N<sub>2</sub> hubiera sido considerablemente mayor, como sugiere otro estudio.<sup>[56]</sup> Esto colocaría los valores de CO<sub>2</sub> en 30 PAL, encajando en los valores de entre 10 y 50 PAL estimados por los estudios geológicos en paleosuelos de 2.700 Ma.<sup>[57]</sup>

### *¿Paradoja resuelta?*

Otros estudios<sup>[58]</sup> sugieren que, un clima Arcaico más templado con importantes casquetes polares pero dominado por océanos abiertos es plausible con modestas cantidades de gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>≈0,02 bares y CH<sub>4</sub>≈0,001 bares), cantidades que están en concordancia con las estimaciones de CO<sub>2</sub> en paleosuelos y las cantidades de CH<sub>4</sub> estimadas debido a la formación de una capa de orgánicos ópticamente gruesa durante el Arcaico. Este clima más benévolo en la Tierra primitiva favorece la química prebiótica ya que la presencia de interfases hielo-agua en casquetes polares fomenta la formación de precursores orgánicos de la vida y los protegería de la degradación.<sup>[12]</sup>

La incorporación de elementos en el sistema climático del Arcaico pueden proporcionar entre 10 y 20 °C de calentamiento adicional en la superficie si se incluyen en la atmósfera otros gases de efecto invernadero.<sup>[7]</sup>

Se sospecha que en las etapas prebióticas, el N<sub>2</sub> atmosférico era alrededor de 2-3 PAL debido a la imposibilidad de



ser fijado (enterrado de la corteza al manto) biológicamente. En la misma línea, un estudio en fósiles de gotas de lluvia con una edad de 2.700 Ma sugiere que la densidad del aire de la atmósfera primitiva era casi el doble que la actual.<sup>[59]</sup>

Todas estas posibles soluciones, junto con los estudios de temperatura de paleocéanos,<sup>[60]</sup> podrían haber resuelto la paradoja del joven Sol tenue.

#### *Concentración inicial de CO<sub>2</sub> menor a la esperada*

Aunque a través de los volcanes se desgasificó gran cantidad de CO<sub>2</sub> procedente de los volátiles disueltos en silicatos tras los impactos, parece poco plausible que existiera una atmósfera primitiva de entre 60 y 80 bares de CO<sub>2</sub> como sugerían las estimaciones basadas en la masa de rocas carbonatadas<sup>[61]</sup> por varias razones:

- La presencia de un océano de agua líquida hace 4.300 Ma, invita a pensar en una atmósfera previa más pobre en CO<sub>2</sub>, ya que de lo contrario el efecto invernadero que hubiera producido habría impedido el rápido enfriamiento del océano de magma.<sup>[62]</sup>
- Una atmósfera pobre en CO<sub>2</sub> y rica en CH<sub>4</sub> redundaría en una Química Prebiótica más rica. Es posible que esto favorecería la aparición de la vida.
- Según estimaciones del flujo de CO<sub>2</sub> entre la corteza oceánica y el manto estudiado en minerales del Arcaico, la corteza oceánica es capaz de recoger el equivalente a 10 bar de CO<sub>2</sub> atmosférico. Este estudio sugiere por tanto una concentración de CO<sub>2</sub> inferior a 10 PAL.<sup>[63]</sup>
- Las conclusiones anteriores se han visto reforzadas gracias a las mismas conclusiones obtenidas al estudiar el intercambio de CO<sub>2</sub> entre el agua del océano y la corteza oceánica, evidenciando también una concentración de CO<sub>2</sub> < 10 PAL.<sup>[64]</sup>
- Otros estudios en paleosuelos estiman una concentración de CO<sub>2</sub> entre 10-50 PAL.<sup>[57]</sup>

Suponiendo que la concentración de CO<sub>2</sub> no fue tan elevada como se presumía en un primer momento (podríamos concluir que estaría entre 10 y 50 PAL), la temperatura podría haber sido lo suficientemente alta como para permitir la presencia de agua líquida y lo suficientemente baja para permitir temperaturas como las actuales, lo que sería consistente con la existencia de puntuales episodios glaciares durante el Arcaico y redundaría en un medio más favorable para la aparición de la vida.

#### *Temperatura del Arcaico: ¿templada o muy caliente?*

Según algunos investigadores, las altas temperaturas del Arcaico son confirmadas por las siguientes evidencias:

- La baja concentración de <sup>18</sup>O en rocas sedimentarias y la viscosidad estudiada en paleocéanos son consistentes con un clima Arcaico muy caliente<sup>[65]</sup> (> 70°C).
- El estudio mediante técnicas bioinformáticas en secuencias moleculares bien conservadas sugieren que los primeros organismos surgieron en un ambiente con temperaturas muy cálidas.<sup>[66]</sup>

- El retraso en la aparición de grandes grupos de organismos podría explicarse por las altas temperaturas.
- Un Arcaico frío es difícil de explicar teniendo en cuenta las elevadas tasas de desgasificación de CO<sub>2</sub> y su menor tasa de eliminación por meteorización.
- No sabemos si la tectónica de placas funcionó en el Arcaico como lo hace hoy, por esta razón la teoría de una baja concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico debido a una fuerte subducción es controvertida.

Sin embargo otros estudios parecen demostrar que la temperatura del Arcaico fue más bien templada:

- Estudios en clastos de cuarzo no muestran disgregación como se esperaría si hubieran estado sometidos a altas temperaturas (~70 °C).<sup>[63]</sup>
- Un Arcaico caliente es difícil de reproducir con modelos climáticos de Tierra primitiva, incluso en escenarios extremos con 0,2 bares de CO<sub>2</sub> y 0,001 bares de CH<sub>4</sub>.<sup>[58]</sup>
- Evidencias geológicas de períodos glaciares hace 2.400 y 2.900 Ma parecen indicar que en esas épocas la temperatura fue relativamente baja, probablemente inferior a 20 °C (unos 15 °C de media, la misma que en la actualidad). Según Kasting, es poco probable que la temperatura superficial oscilara 50 grados varias veces, por lo que el clima debió ser templado.<sup>[67]</sup>
- El estudio de muestras de sistemas hidrotermales de 3.500 Ma preservados en el yacimiento de Barberton, sugieren temperaturas templadas con zonas glaciares.<sup>[68]</sup>
- Pavlov y Kasting realizaron simulaciones con diferentes proporciones de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> para diferentes temperaturas superficiales, concluyendo que una atmósfera secundaria muy caliente con 2-3 bares de CO<sub>2</sub> y un porcentaje atmosférico del 0,01% de CH<sub>4</sub> es poco plausible, ya que una elevada concentración de CO<sub>2</sub> hubiera producido un pH de 3,7 en el agua de lluvia, en contradicción con lo que indica el registro geológico.<sup>[69]</sup>

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Oparin, A. I. (1938). *The origin of life*. Sergius Morgulis Trans.
- [2] Urey, H. C. (1952). *The planets, their origin and development*, Yale Univ. Press, New Haven.
- [3] Rubey, W. W. (1951). "Geologic history of sea water an attempt to state the problem". *Geological Society of America Bulletin*, 62 (9), 1111-1148.
- [4] Ohmoto, H., & Salvan, C. M. (2010). *Origin of Life in Fe-poor Oceans Under a CH<sub>4</sub>-rich and SO<sub>2</sub>-poor Atmosphere: I. Theoretical Approach*. LPI Contributions, 1538, 5473.
- [5] Holland, H. D. (1994). *Early Proterozoic atmospheric change. In Early life on Earth* (vol. 84, 237-244). Columbia University Press, New York.
- [6] Walker, J. C. (1977). *Evolution of the Atmosphere*. New York: Macmillan, and London: Collier Macmillan.

- [7] Sagan, C., & Mullen, G. (1972). "Earth and Mars: Evolution of atmospheres and surface temperatures". *Science*, 177 (4043), 52-56.
- [8] Kasting, J. F. (2008). *The primitive earth. Prebiotic Evolution and Astrobiology*, edited by J. Tze-Fei Wong and A. Lazcano, Landes Bioscience, Austin, TX, 1-8.
- [9] Catling, D. C. (2006). Comment on "A hydrogen-rich early Earth atmosphere". *Science*, 311(5757), 38a-38a.
- [10] a) Miller, S. L. (1953). "A production of amino acids under possible primitive earth conditions". *Science*, 117 (3046), 528-529.; b) Miller, S. L., & Urey, H. C. (1959). "Organic compound syntheses on the primitive earth". *Science*, 130 (3370), 245-251.
- [11] Menor-Salván, C. (2013, April). "La química del origen de la vida". *Anales de Química* (vol. 109, No. 2).
- [12] Menor-Salván, C., & Marín-Yaseli, M. R. (2013). "A new route for the prebiotic synthesis of nucleobases and hydantoin in water/ice solutions involving the photochemistry of acetylene". *Chemistry-A European Journal*, 19 (20), 6488-6497.
- [13] Burcar, B., Pasek, M., Gull, M., Cafferty, B. J., Velasco, F., Hud, N. V., & Menor-Salván, C. (2016). "Darwin's Warm Little Pond: A One-Pot Reaction for Prebiotic Phosphorylation and the Mobilization of Phosphate from Minerals in a Urea-Based Solvent". *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (42), 13249-13253.
- [14] Anders, E., & Grevesse, N. (1989). "Abundances of the elements: Meteoritic and solar". *Geochimica et Cosmochimica acta*, 53 (1), 197-214.
- [15] Solomatov, V. S. (2000). "Fluid dynamics of a terrestrial magma ocean". *Origin of the Earth and Moon*, 1, 323-338.
- [16] a) Ribas, I., Guinan, E. F., Güdel, M., & Audard, M. (2005). "Evolution of the solar activity over time and effects on planetary atmospheres. I. High-energy irradiances (1-1700 Å)". *The Astrophysical Journal*, 622 (1), 680.; b) Ayres, T. R. (1997). "Evolution of the solar ionizing flux". *Journal of Geophysical Research: Planets*, 102 (E1), 1641-1651.
- [17] Canup R. M. (2012). "Forming a Moon with an Earth-like composition via a giant impact". *Science*, 338 (6110), 1052-1055.
- [18] Tarduno J. A., Cottrell R. D., Davis W. J., Nimmo F. & Bono R. K. (2015). "A Hadean to Paleoproterozoic geodynamo recorded by single zircon crystals". *Science*, 349 (6247), 521-524.
- [19] Tian F., Toon O. B., Pavlov A. A., & De Sterck H. (2005). "A hydrogen-rich early Earth atmosphere". *Science*, 308 (5724), 1014-1017.
- [20] Schaefer L., & B. Fegley B. (2007). "Outgassing of ordinary chondritic material and some of its implications for the chemistry of asteroids, planets, and satellites". *Icarus*, 186 (2), 462-483.
- [21] Brennan J. M. & McDonough W. F. (2009). "Core formation and metal-silicate fractionation of osmium and iridium from gold". *Nature Geoscience*, 2 (11), 798-801.
- [22] Walsh K. J., Morbidelli A., Raymond S. N., O'Brien D. P., & Mandell A. M. (2011). "A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration". *Nature*, 475 (7355), 206-209.
- [23] Harrison T. M. (2009). "The Hadean crust: evidence from > 4 Ga zircons. Annual Review of Earth and Planetary Science", 37, 479-505.
- [24] Frank E. A., Maier W. D. & Mojzsis S. J. (2012). *The "late veneer" on Earth: Evidence from Eoarchean ultramafic schists (metakomatiites)*. In 43 rd Lunar and Planetary Science Conference (Vol. 2890).
- [25] Kleine K. (2011). "Geoscience: Earth's patchy late veneer". *Nature*, 477 (7363), 168-169.
- [26] Campins H. & Drake M. J. (2010). 15 Sources of Terrestrial and Martian Water. Water and Life: The Unique Properties of H<sub>2</sub>O, 221.
- [27] a) Goesmann F. *et al.* (2015). "Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry". *Science*, 349 (6247), aab0689; b) Le Roy L. *et al.* (2015). Inventory of the volatiles on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA. *Astronomy & Astrophysics*, 583, A1.
- [28] Kasting J. F. & Catling D. (2003). "Evolution of a habitable planet". *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 41 (1), 429-463.
- [29] a) Wilde S. A., Valley J. W., Peck W. H. & Graham C. M. (2001). "Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago". *Nature*, 409 (6817), 175-178; b) Holden, P., Lanc, P., Ireland, T. R., Harrison, T. M., Foster, J. J., & Bruce, Z. (2009). "Mass-spectrometric mining of Hadean zircons by automated SHRIMP multicollector and single-collector U/Pb zircon age dating: the first 100,000 grains". *Journal of Mass Spectrometry*, 286 (2), 53-63.
- [30] Mojzsis S. J., Harrison T. M. & Pidgeon R. T. (2001). "Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago". *Nature*, 409 (6817), 178-181.
- [31] Chyba, C., & Sagan, C. (1992). "Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life". *Nature*, 355 (6356), 125.
- [32] Gomes R., Levison H. F., Tsiganis K. & Morbidelli A. (2005). "Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets". *Nature*, 435 (7041), 466-469.
- [33] Raulin F., Brasse C., Poch O. & Coll P. (2012). "Prebiotic-like chemistry on Titan". *Chemical Society Reviews*, 41 (16), 5380-5393.
- [34] Bottke, W. F., Vokrouhlický, D., Minton, D., Nesvorný, D., Morbidelli, A., Brasser, R. & Levison, H. F. (2012). "An Archaean heavy bombardment from a destabilized extension of the asteroid belt". *Nature*, 485 (7396), 78.
- [35] Bada J. L. (2004). "How life began on Earth: a status report". *Earth and Planetary Science Letters*, 226 (1), 1-15.
- [36] Wacey D., Kilburn M. R., Saunders M., Cliff J. & Brasier M. D. (2011). "Microfossils of sulphur-metabolizing cells in 3.4-billion-year-old rocks of Western Australia". *Nature Geoscience*, 4 (10), 698-702.
- [37] Mojzsis, S. J., Arrhenius, G., McKeegan, K. D., Harrison, T. M., Nutman, A. P., & Friend, C. R. L. (1996). "Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago". *Nature*, 384 (6604), 55.
- [38] Lepland, A., van Zuilen, M. A., Arrhenius, G., Whitehouse, M. J., & Fedo, C. M. (2005). "Questioning the evidence for Earth's earliest life-Akilia revisited". *Geology*, 33 (1), 77-79.
- [39] Bell E. A., Boehnke P., Harrison T. M. & Mao W. L. (2015). "Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112 (47), 14518-14521.
- [40] Abramov O. & Mojzsis S. J. (2009). "Microbial habitability of the Hadean Earth during the late heavy bombardment". *Nature*, 459 (7245), 419-422.

- [441] Kasting J. F. (2004). "When methane made climate". *Scientific American*, 291 (1), 78-85.
- [442] Kasting J. F. (2004). "Palaeoclimatology: Archaean atmosphere and climate". *Nature*, 432 (7016).
- [443] Lilley M. D., Butterfield D. A., Olson E. J., Lupton J. E., Macko S. A. & McDuff R. E. (1993). "Anomalous CH<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations at an unsedimented mid-ocean-ridge hydrothermal system". *Nature*, 364 (6432), 45-47.
- [444] Tarduno, J. A., Cottrell, R. D., Watkeys, M. K., Hofmann, A., Doubrovine, P. V., Mamajek, E. E. & Usui, Y. (2010). "Geodynamo, solar wind, and magnetopause 3.4 to 3.45 billion years ago". *Science*, 327 (5970), 1238-1240.
- [445] Wang, M., Jiang, Y. Y., Kim, K. M., Qu, G., Ji, H. F., Mittenthal, et al. (2011). "A universal molecular clock of protein folds and its power in tracing the early history of aerobic metabolism and planet oxygenation". *Molecular biology and evolution*, 28 (1), 567-582.
- [446] a) Kasting J. F. & Howard M. T. (2006). "Atmospheric composition and climate on the early Earth. Philosophical Transactions of the Royal Society of London B". *Biological Sciences*, 361 (1474), 1733-1742.; b) Kasting J. F. (2001). "The rise of atmospheric oxygen". *Science*, 293 (5531), 819-820.
- [447] Goldblatt C., Lenton T. M. & Watson A. J. (2006). "Bistability of atmospheric oxygen and the Great Oxidation". *Nature*, 443 (7112), 683-686.
- [448] Poulton S. W., Krom M. D. & Raiswell R. (2004). "A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr) oxide minerals towards dissolved sulfide". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (18), 3703-3715.
- [449] Roscoe S. M. (1976). "Huronian rocks and uraniferous conglomerates in the Canadian Shield (No. GSCAN-P-68-40)". *Geological Survey of Canada*.
- [450] Catling D. & Kasting J. F. (2007). "Planetary Atmospheres and Life", Sullivan III, W. T., & Baross, J. (Eds.). *Planets and life: the emerging science of astrobiology*. Cambridge University Press., 91-116.
- [451] Navarro-González R., McKay C. P. & Mvondo D. N. (2001). "A possible nitrogen crisis for Archaean life due to reduced nitrogen fixation by lightning". *Nature*, 412 (6842), 61-64.
- [452] Pavlov A. A., Kasting J. F., Eigenbrode J. L. & Freeman K. H. (2001). "Organic haze in Earth's early atmosphere: Source of low-<sup>13</sup>C Late Archean kerogens?" *Geology*, 29 (11), 1003-1006.
- [453] Condie K. C., O'Neill C. & Aster R. C. (2009). "Evidence and implications for a widespread magmatic shutdown for 250 My on Earth". *Earth and Planetary Science Letters*, 282 (1), 294-298.
- [454] Gough D. O. (1981). *Solar interior structure and luminosity variations. In Physics of Solar Variations*. Springer Netherlands. 21-34.
- [455] Rosing M. T., Bird D. K., Sleep N. H. & Bjerrum C. J. (2010). "No climate paradox under the faint early Sun". *Nature*, 464 (7289), 744-747.
- [456] Goldblatt C., Claire M. W., Lenton T. M., Matthews A. J., Watson A. J. & Zahnle K. J. (2009). "Nitrogen-enhanced greenhouse warming on early Earth". *Nature Geoscience*, 2 (12), 891-896.
- [457] Driese, S. G., Jirsa, M. A., Ren, M., Brantley, S. L., Sheldon, N. D., Parker, D., & Schmitz, M. (2011). "Neoproterozoic paleoweathering of tonalite and metabasalt: Implications for reconstructions of 2.69 Ga early terrestrial ecosystems and paleoatmospheric chemistry". *Precambrian Research*, 189 (1), 1-17.
- [458] Wolf E. T. & Toon O. B. (2013). "Hospitable Archean climates simulated by a general circulation model". *Astrobiology*, 13 (7), 656-673.
- [459] Som, S. M., Catling, D. C., Harnmeijer, J. P., Polivka, P. M., & Buick, R. (2012). "Air density 2.7 billion years ago limited to less than twice modern levels by fossil raindrop imprints". *Nature*, 484 (7394), 359-362.
- [460] a) Hren, M. T., Tice, M. M., & Chamberlain, C. P. (2009). "Oxygen and hydrogen isotope evidence for a temperate climate 3.42 billion years ago". *Nature*, 462 (7270), 205-208; b) Blake, R. E., Chang, S. J., & Lepland, A. (2010). "Phosphate oxygen isotopic evidence for a temperate and biologically active Archean ocean". *Nature*, 464 (7291), 1029-1032.
- [461] Ronov A. B. & Yaroshevsky A. A. (1972). "Earth's crust geochemistry". *The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*, 4.
- [462] Valley, J. W., Peck, W. H., King, E. M., & Wilde, S. A. (2002). "A cool early Earth". *Geology*, 30 (4), 351-354.
- [463] Sleep N. H. & Zahnle K. (2001). "CO<sub>2</sub> cycling and implications for climate on ancient Earth". *Journal of Geophysical Research: Planets*, 106 (E1), 1373-1399.
- [464] Shibuya, T., Tahata, M., Kitajima, K., Ueno, Y., Komiya, T., Yamamoto, S. & Yoshida, N. (2012). "Depth variation of carbon and oxygen isotopes of calcites in Archean altered upper oceanic crust: Implications for the CO<sub>2</sub> flux from ocean to oceanic crust in the Archean". *Earth and Planetary Science Letters*, 321, 64-73.
- [465] Fralick P. & Carter J. E. (2011). "Neoproterozoic deep marine paleotemperature: Evidence from turbidite successions". *Precambrian Research*, 191 (1), 78-84.
- [466] Schwartzman D. (2002). *Life, temperature, and the Earth: the self-organizing biosphere*. Columbia Uni. Press.
- [467] Kasting J. F. & Ono S. (2006). "Palaeoclimates: the first two billion years. Philosophical Transactions of the Royal Society of London B". *Biological Sciences*, 361 (1470), 917-929.
- [468] De Wit M. J. & Furnes H. (2016). "3.5-Ga hydrothermal fields and diamictites in the Barberton Greenstone Belt-Paleoproterozoic crust in cold environments". *Science advances*, 2 (2), e1500368.
- [469] Pavlov, A. A., Kasting, J. F., Brown, L. L., Rages, K. A., & Freedman, R. (2000). "Greenhouse warming by CH<sub>4</sub> in the atmosphere of early Earth". *Journal of Geophysical Research*, 105 (11), 981-11.