

FBCB

UNL

Biofisicoquímica de Metaloproteínas

**Departamento de Física
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas
Universidad Nacional del Litoral
- Santa Fe -
ARGENTINA**



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales

- Origen del Universo (Big Bang) → Origen de los elementos
 - *Nucleosíntesis primordial*
 - *Nucleosíntesis estelar.*
 - *Nacimiento de nuestro sistema solar.*

- *Eventos que condujeron a la estructura de la Tierra actual*
 - *Terraformación.*
 - *Atmosfera y litosfera de la Tierra primordial.*
 - *Primeras biomoléculas y la proto-célula.*

- Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra
 - *Condiciones atmosféricas y la solubilidad de los elementos.*
 - *Biodisponibilidad*



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales

De donde provienen todos los elementos químicos?

...esenciales para los organismos vivos...

...que formaron al planeta como hoy lo conocemos...

... y a todo el universo.

1 H 1.0079																	2 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 *	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 #	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Uuu (272)	112 Uub (285)		114 Uuq (289)				

* Lanthanide series

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

Actinide series

89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)
--------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

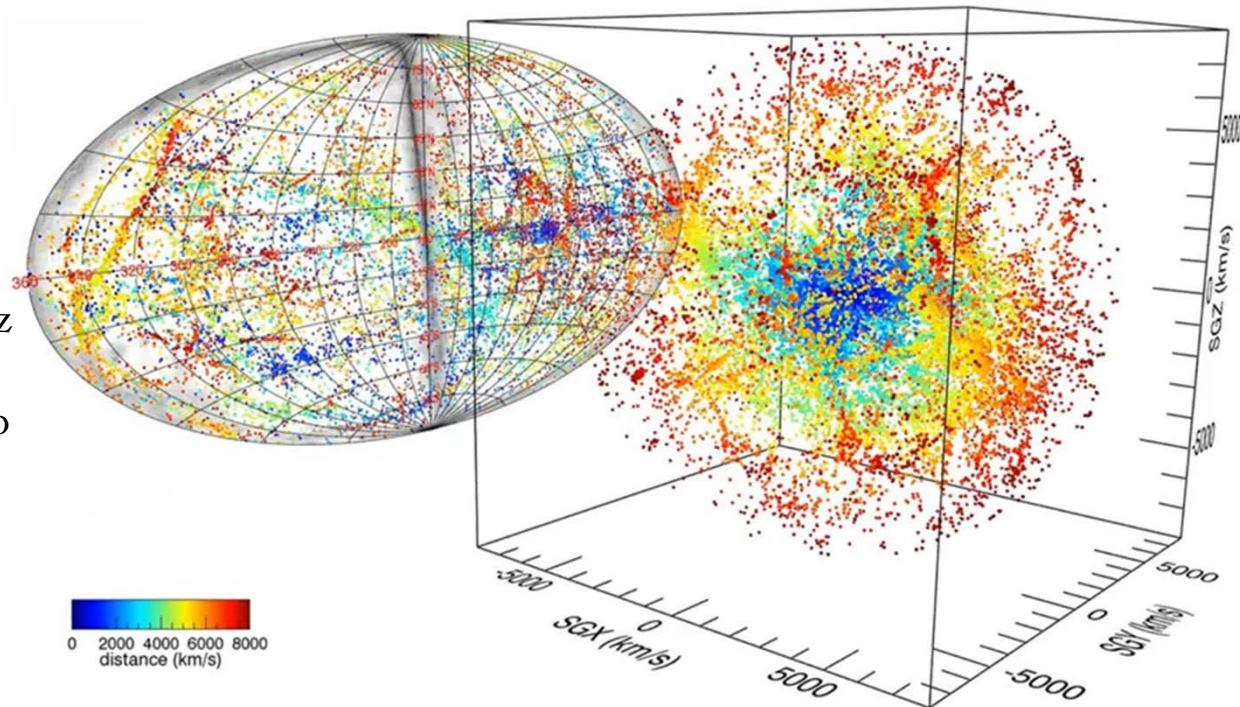


Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales **El Universo**

El «Universo observable» es una región esférica del Universo que comprende toda la materia que se puede observar en la actualidad desde la Tierra.

- Hay al menos dos billones de galaxias ($2 \cdot 10^{12}$).

- Diámetro del universo observable: 93 billones de años luz ($8,8 \cdot 10^{23}$ km) → por lo tanto, la luz y otras señales de las galaxias o las estrellas han tenido tiempo para llegar a la Tierra desde el comienzo de la expansión cosmológica.



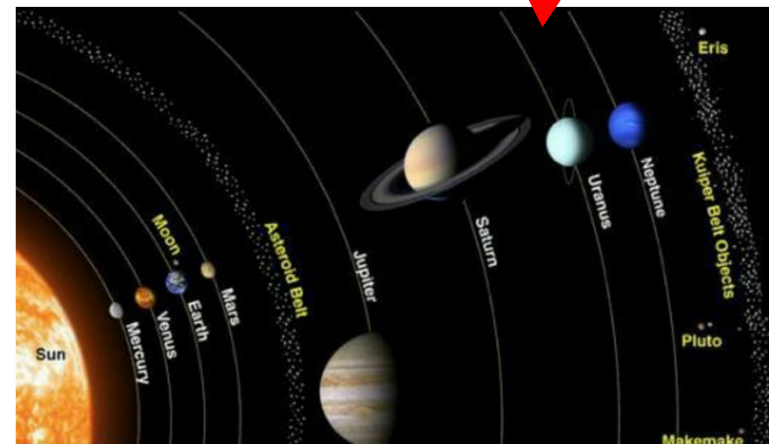
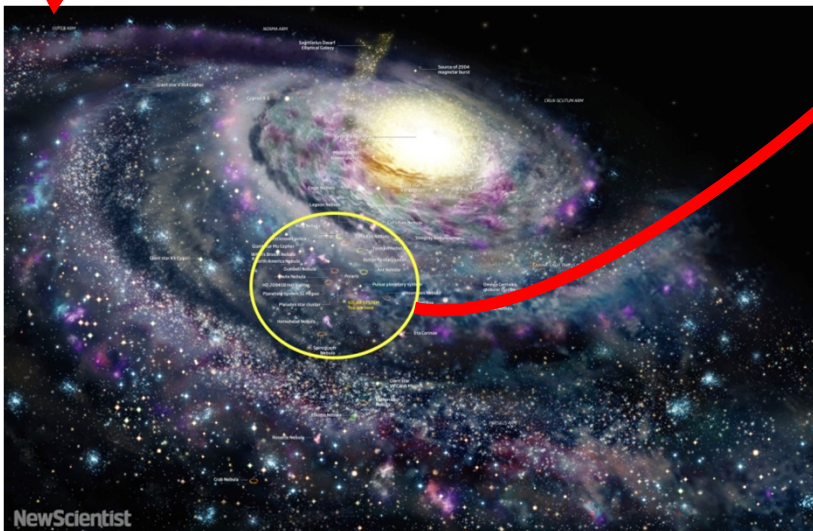
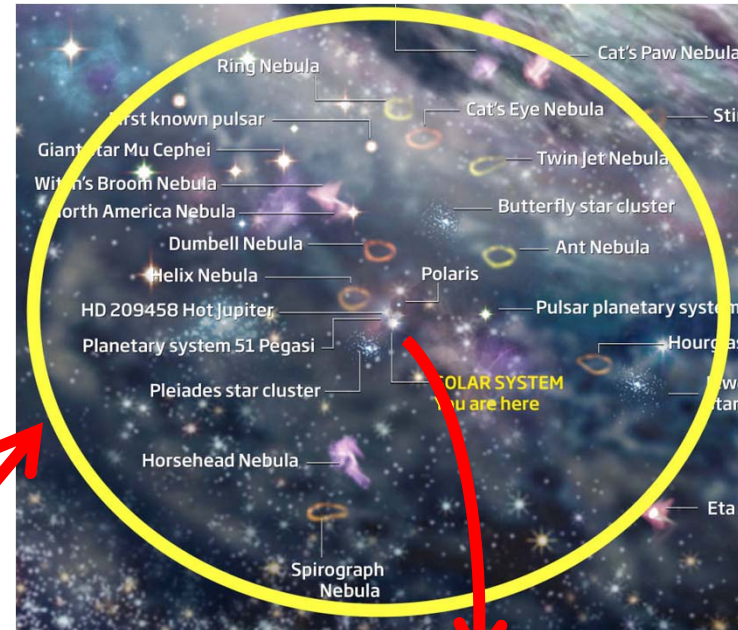
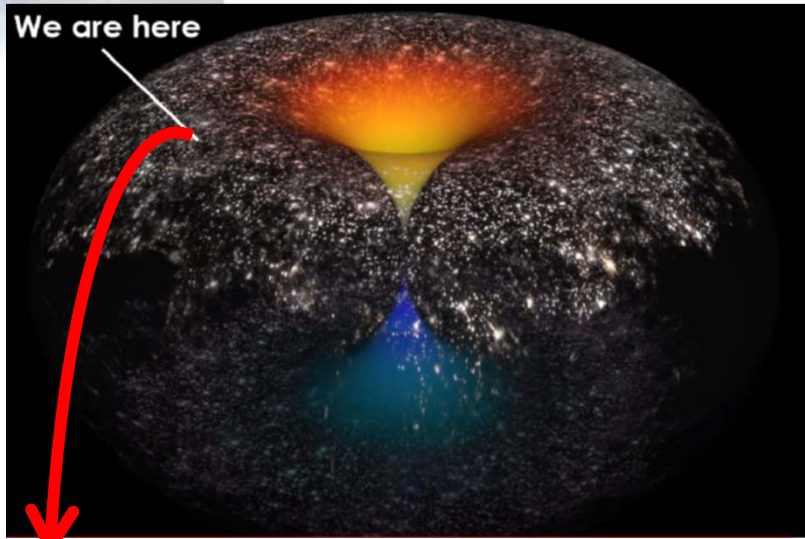
→ «Observable» indica que es posible que lleguen a un observador en la Tierra luz u otras señales de un objeto formado cuando las partículas fueron capaces de emitir fotones que no fueran rápidamente reabsorbidos por otras partículas → cuando el Universo estaba lleno de un plasma que era opaco a los fotones.

→ La figura muestra «the surface of last scattering»: colección de puntos en el espacio a la distancia exacta en la que el objeto emitió fotones (en el momento del desacoplamiento del fotón) que llegan a la Tierra hoy.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales

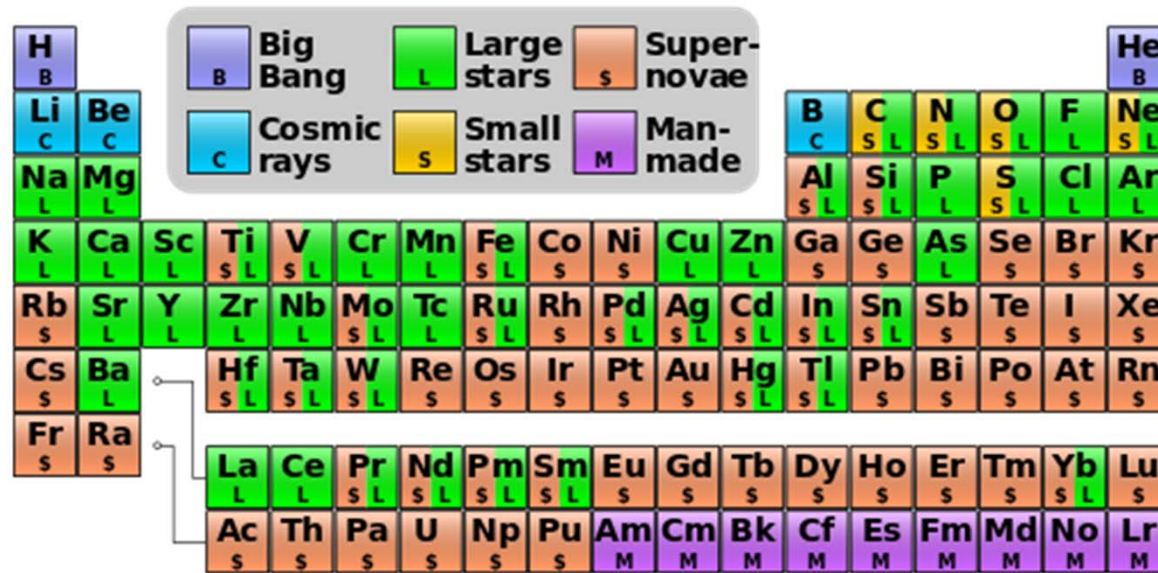
Nuestro lugar en el Universo





Origen del Universo

Nucleosíntesis primordial



Nucleosíntesis primordial (...del Big Bang): período de 10s a 20 min durante el cual se formaron determinados elementos ligeros: el hidrógeno (^1H , ^2H y ^3H), el helio (^3He y ^4He), litio (^6Li y ^7Li), y cantidades despreciables de berilio (^7Be).

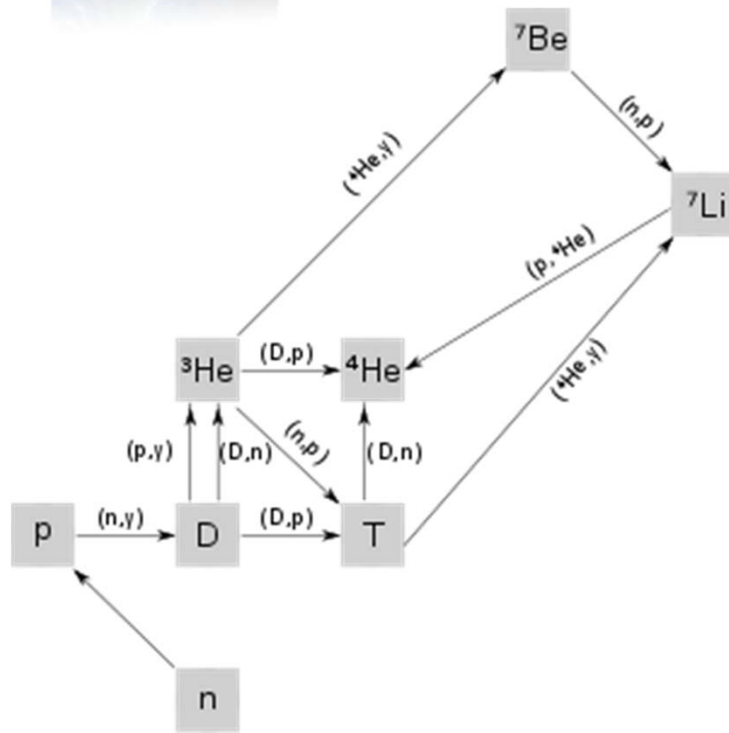
→ Durante el Big Bang la expansión fue tan rápida que la T y la ρ del Universo cayeron por debajo de lo requerido para fusión nuclear → No se llegaron a formar elementos pesados.

→ Todos los elementos más pesados que el Li y Be fueron creados mucho más tarde, durante nucleosíntesis estelar (evolución y explosión de estrellas).



Origen del Universo

Nucleosíntesis primordial (BBN)



→ Se refiere a la producción de núcleos distintos de los del isótopo más ligero de hidrógeno (^1H , que tiene un solo protón como núcleo).

→ Tuvo lugar entre los 10 segundos a 20 minutos después del Big Bang.

→ Es responsable de la formación de la mayor parte del helio-4 (^4He) del universo, junto con pequeñas cantidades de deuterio (^2H o D), helio-3 (^3He) y una cantidad muy pequeña de litio-7 (^7Li).

→ Además de estos núcleos estables, se produjeron los isótopos radioactivos tritio (^3H o T) y berilio-7 (^7Be); los cuales decayeron radioactivamente en ^3He y ^7Li .

→ BBN dio lugar a abundancias (en masa!!!) de 75% de ^1H , 25% ^4He , 0,01% de ^2H y ^3He , y trazas (del orden de 10^{-10}) de litio y elementos más pesados.

- Durante BBN no se produjeron elementos más pesados que el Li ($Z=3$)
 → Expansión rápida no permitió la colisión de núcleos (^4He) para formar elementos pesados.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Origen del Universo

Nucleosíntesis estelar

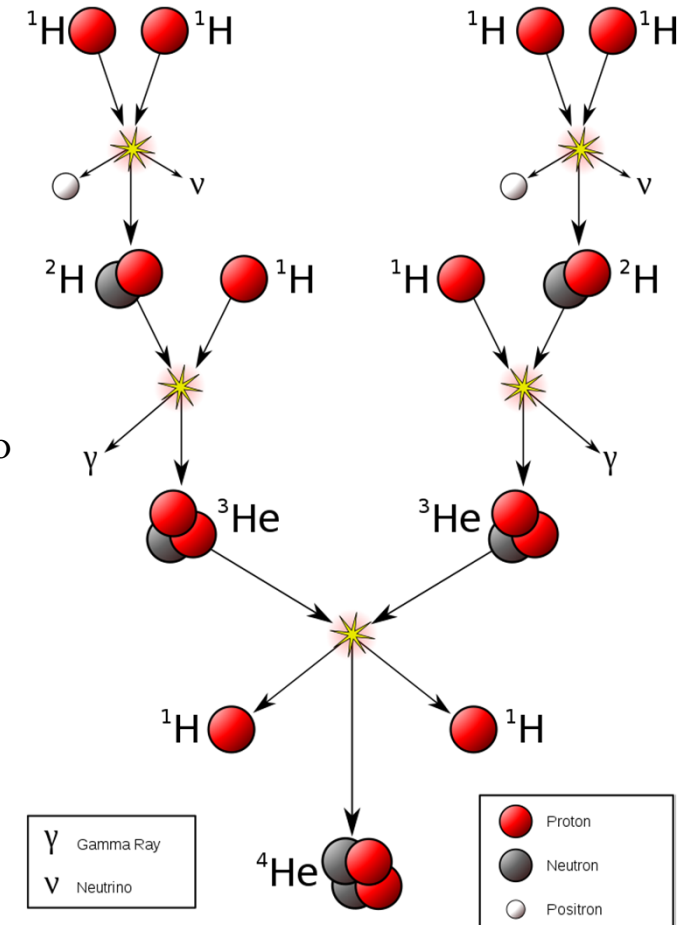
→ Las primeras estrellas resultaron de la condensación gravitacional de las nubes de los H (protones) y ^4He (partículas α).

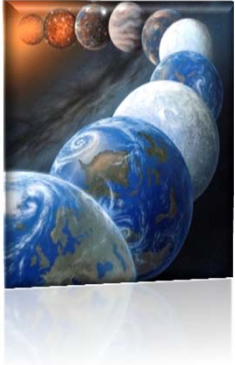
→ Cuando una estrella comienza su vida, está compuesta principalmente de H y He.

→ La compresión de estas nubes de H y He se dio bajo la influencia de la gravedad, dando lugar a altas temperaturas y densidades dentro de ellas → resulta en reacciones de fusión de los núcleos H formando más He.

→ La energía liberada de la fusión del H genera luz, como ocurre con nuestro Sol (compuesto de 80% H + 28% He).

Reacción en cadena p-p (estrellas pequeñas)

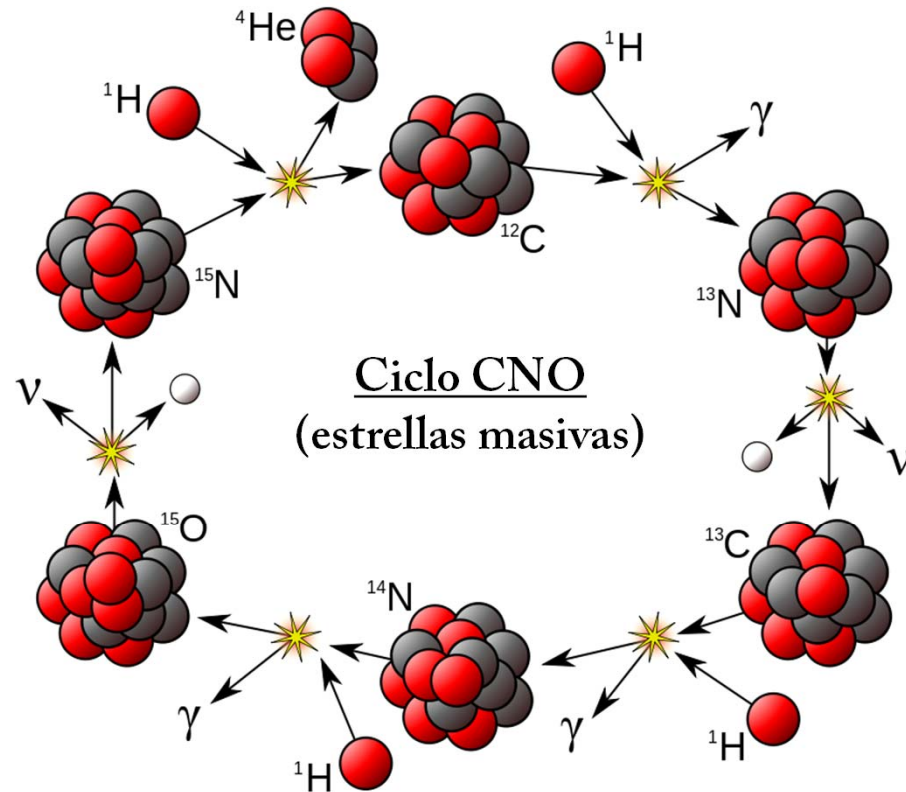







Origen del Universo

Nucleosíntesis estelar

- También genera partículas α (${}^4\text{He}$).
- Usando C, N y O como catalizadores, se fusionan 4H^+ y se generan $1\alpha + 2e^+ + 2\nu_e + 3\gamma$
- Nuestro Sol usa la reacción en cadena p-p principalmente.
- Sólo el 1.5% del ${}^4\text{He}$ es generado por el ciclo CNO.
 - Nuestro Sol es una estrella joven!
Tiene solo 4.6 billones de años!
- Existen otros tipos de ciclos CNO (CNO-I, II, III, etc.) que pueden generar elementos más pesados (hasta el ${}^{18}\text{Ne}$).



	Proton	γ	Gamma Ray
	Neutron	ν	Neutrino
	Positron		

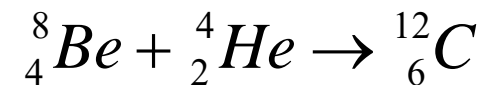
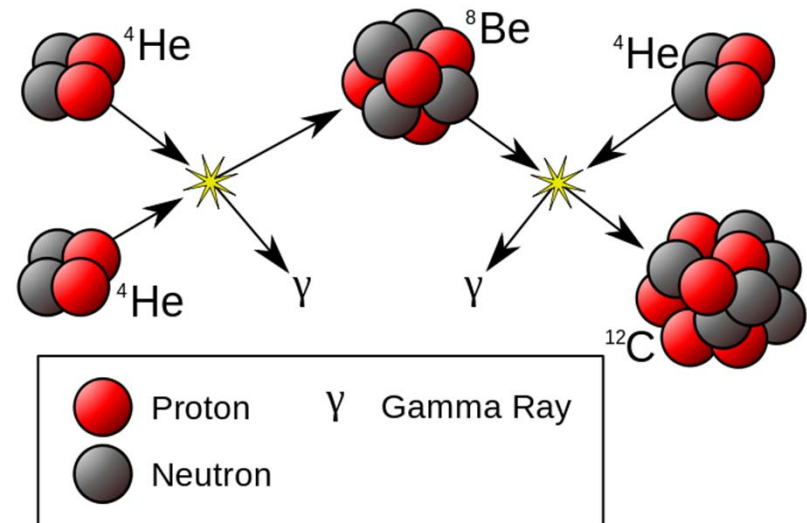


Origen del Universo

Nucleosíntesis estelar

- Cuando la fusión del H genera suficiente He, este también pasa a ser usado como «combustible nuclear»
- Comienza entonces la fusión de núcleos de He a través de diferentes procesos.
- La síntesis de elementos más pesados que ${}^7\text{Li}$ se da en una primera fase por colisiones triples de núcleos de helio-4 según la figura:
- Se producen núcleos de ${}^{12}\text{C}$ (proceso triple-alfa = $3 \times {}^4\text{He}$).

Proceso Triple Alfa (estrellas rojas gigantes)





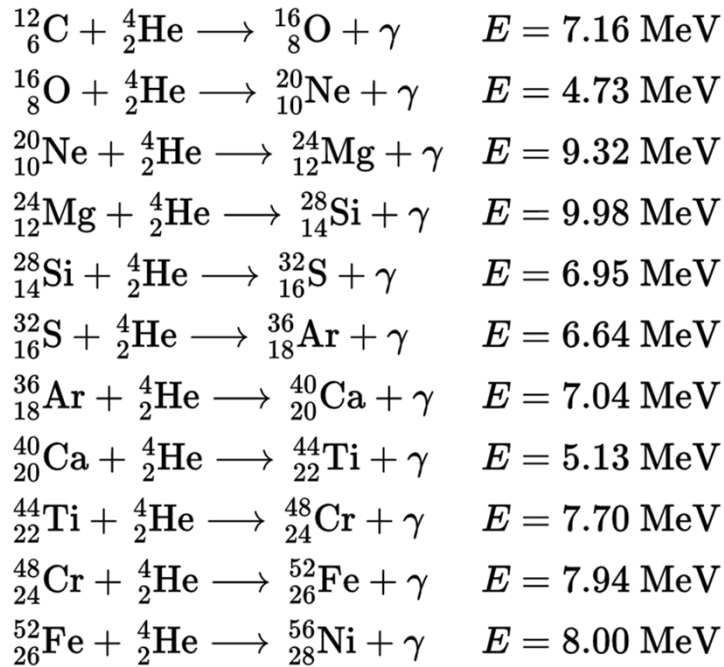
Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Origen del Universo

Nucleosíntesis estelar

→ Después de que se ha acumulado suficiente carbono, se producen las siguientes reacciones:

Nucleosíntesis: Proceso Alfa

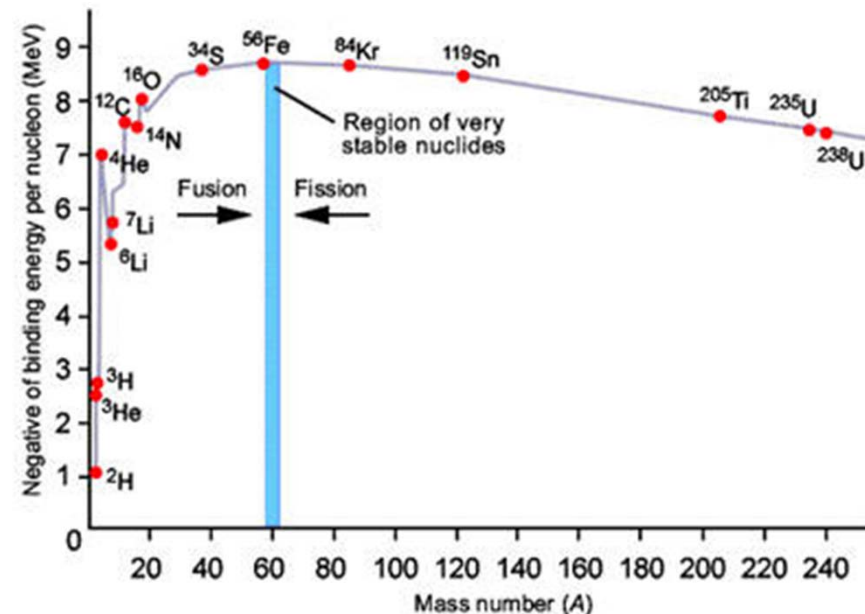


...consumiendo también ^4He y el elemento pesado de la reacción anterior.

→ Esta secuencia termina en ^{56}Ni (radioactivo!)

→ El ^{56}Fe es el elemento mas pesado en acumularse porque es el elemento más estable (i.e. tiene la mayor energía de unión nuclear por nucleón).

→ La producción de núcleos más pesados requiere suministro de energía (endotérmica) en lugar de liberarla (exotérmica).



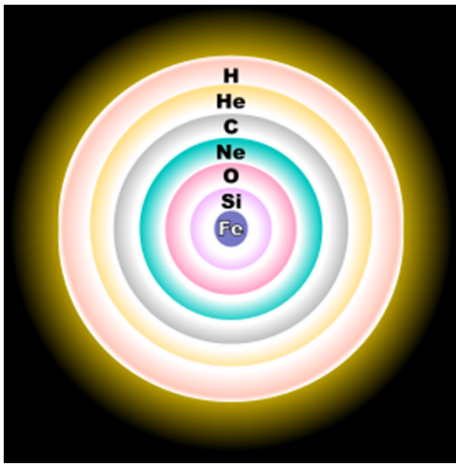


Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Origen del Universo

Nucleosíntesis estelar

- Cuando la estrella agota los elementos mas livianos y acumula mucho Fe (y Ni) en su núcleo, este se vuelve demasiado denso e inestable.
- La estrella muere y explota, dando lugar a una Supernova.
- Esta explosión libera la energía necesaria → los elementos pesados se fusionan entre sí, y con los demás elementos livianos, dando origen a todos los elementos de la tabla periódica.



Estrella masiva evolucionada poco antes de colapso del núcleo.

Los elementos pesados se acumulan en el centro debido a la gravedad, hasta alcanzar densidades muy elevadas.

H B		<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">B Big Bang</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">L Large stars</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S Super-novae</div> </div>										He B					
Li C	Be C											B C	C S L	N S L	O S L	F L	Ne S L
Na L	Mg L											Al S L	Si S L	P L	S S L	Cl L	Ar L
K L	Ca L	Sc L	Ti S L	V S L	Cr L	Mn L	Fe S L	Co S	Ni S	Cu L	Zn L	Ga S	Ge S	As L	Se S	Br S	Kr S
Rb S	Sr L	Y L	Zr L	Nb L	Mo S L	Tc L	Ru S L	Rh S	Pd S L	Ag S L	Cd S L	In S L	Sn S L	Sb S	Te S	I S	Xe S
Cs S	Ba L		Hf S L	Ta S L	W S L	Re S	Os S	Ir S	Pt S	Au S	Hg S L	Tl S L	Pb S	Bi S	Po S	At S	Rn S
Fr S	Ra S		<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">L La</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">L Ce</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S L Pr</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S L Nd</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S L Pm</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S L Sm</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S Eu</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S Gd</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S Tb</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S Dy</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S Ho</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S Er</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S Tm</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S L Yb</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">S Lu</div> </div>														
			Ac S	Th S	Pa S	U S	Np S	Pu S	Am M	Cm M	Bk M	Cf M	Es M	Fm M	Md M	No M	Lr M

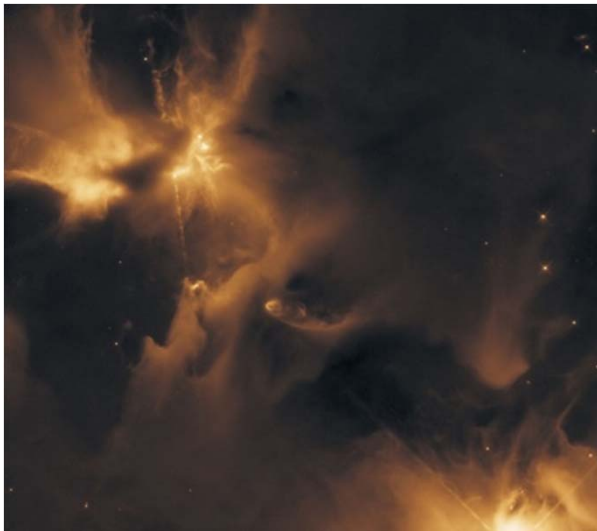
Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.



Origen del Universo

Nacimiento de nuestro sistema solar

Que ocurrió con todo el material expulsado al espacio después de la explosión de las estrellas?



The Protostar Herbig-Haro captured by the Hubble Space Telescope.

- Aunque en la actualidad el espacio pueda parecer vacío, antes estaba lleno de gas y polvo. La mayor parte del material era H y He, y en menor cantidad restos sobrantes de la muerte de estrellas.
- El nacimiento de una estrella comienza con el colapso gravitacional de una nube gigante de estos materiales (tamaño: $9,5 \times 10^{14}$ km de ancho, y 6.000.000 de masas solares: $1,2 \times 10^{37}$ kg).
- A medida que la nube colapsa, se rompe en pedazos más pequeños y más pequeños. A medida que el material va colapsando, se libera energía potencial gravitatoria, aumentando la T y la P.
- Debido al aumento de gravedad, gran parte de los fragmentos se condensaron en una esfera giratoria central de gas super caliente conocida como una proto-estrella (sin fusión nuclear aún), que más tarde se convertirá en Sol.



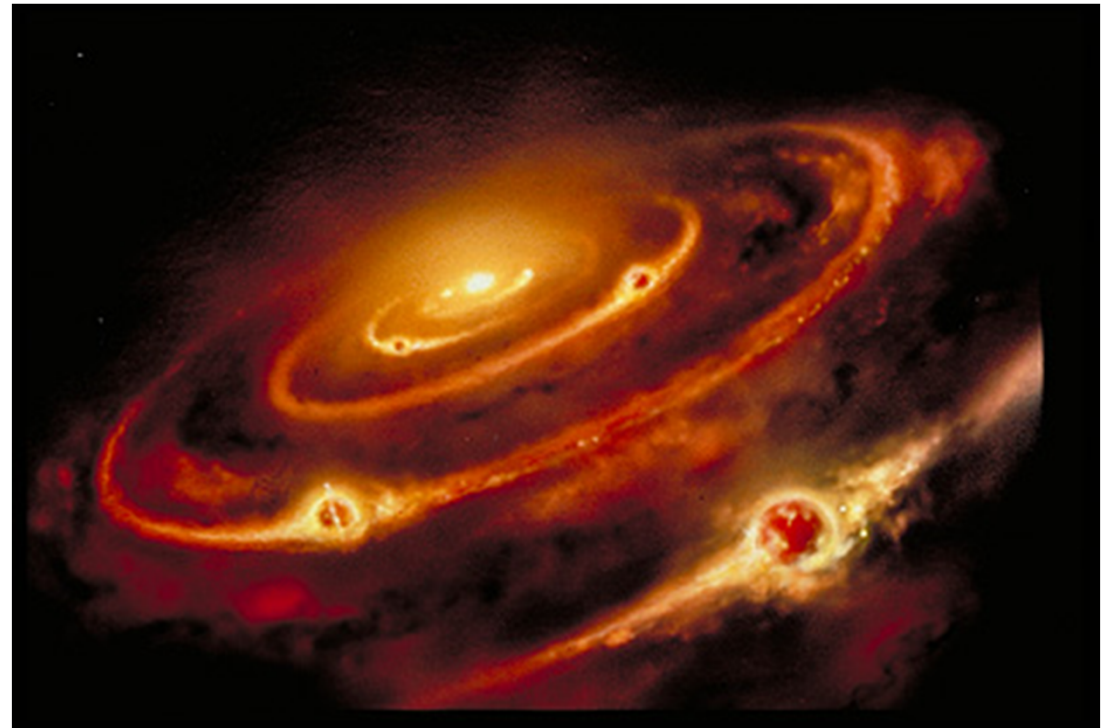
Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Origen del Universo

Nacimiento de nuestro sistema solar



Protostar: arte conceptual.
<http://www.jpl.nasa.gov/>



Estrella naciente y sus planetas no formados orbitando.
De acuerdo con la hipótesis nebular, el Sol y los planetas se formaron al mismo tiempo durante el colapso de una nube interestelar de gas y polvo que se llama la nebulosa solar. (Cortesía de Helmut K. Wimmer, Planetario Hayden, Museo Americano de Historia Natural).

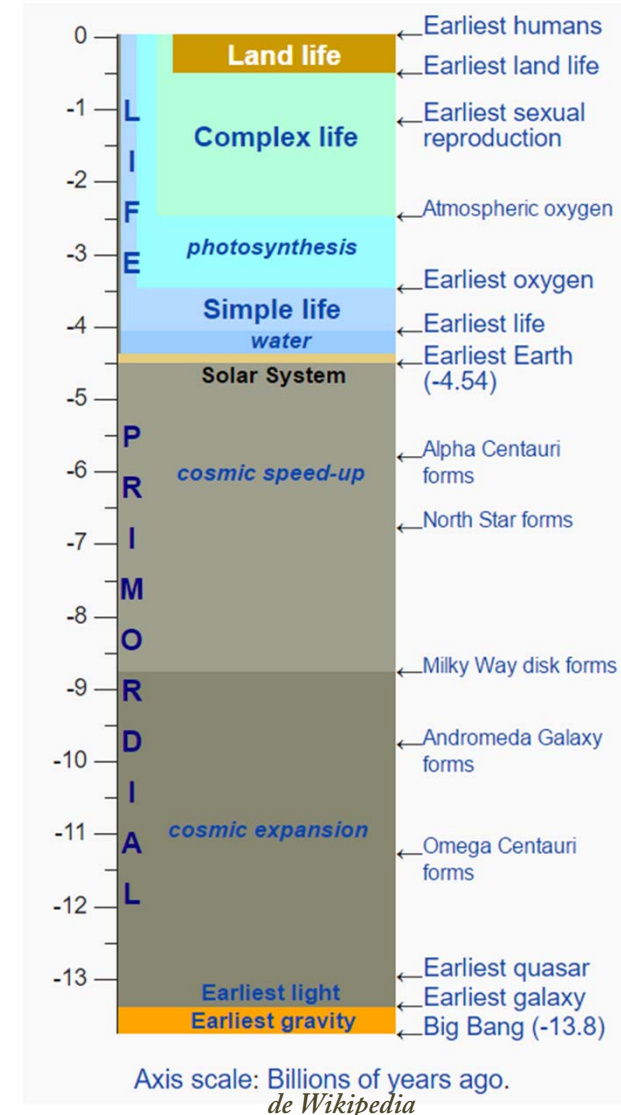


Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Origen del Universo

Nacimiento de nuestro sistema solar

- La formación del Sistema Solar comenzó hace 4,6 millones de años, tras el colapso gravitacional de una pequeña parte de una nube molecular gigante → evento iniciado por la muerte de una supernova.
- La mayor parte de la masa (H, He y trazas de Li y otros elementos) fue colapsada en el centro, formando el proto-Sol.
- El resto se aplanó (debido a la gravedad) en un disco protoplanetario, a partir del cual se formaron los planetas, lunas, asteroides y otros cuerpos pequeños del sistema solar.
- Cuando la protoestrella alcanzó los 4.500.000 °C se inició la fusión nuclear (hace ~4.6 billones de años nació el Sol).
- Los planetas (lunas, etc.) se formaron a partir de los materiales que se encontraban orbitando el Sol.



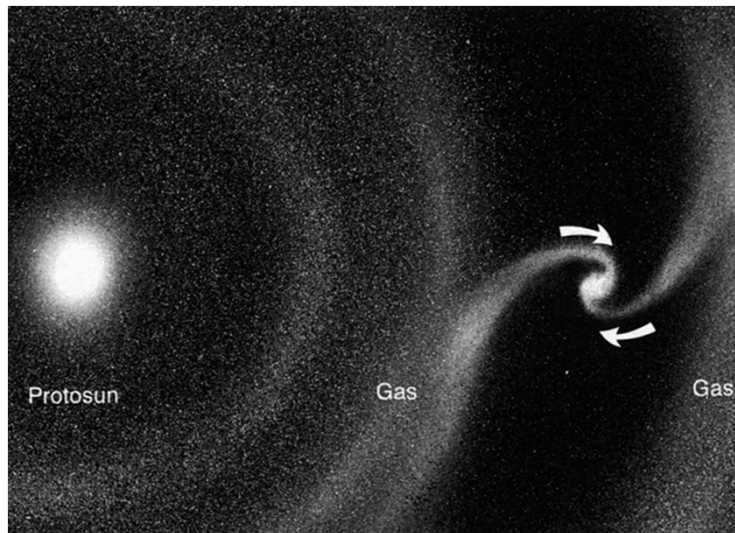


Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Eventos que condujeron a la estructura de la Tierra

Terraformación

- Actualmente es aceptado que los planetas se formaron por acreción (i.e. crecimiento de un cuerpo por agregación de cuerpos menores):
 - Los planetas comenzaron como granos de polvo en órbita alrededor de la protoestrella central.
 - A través del contacto directo, estos granos (compuesto de elementos livianos y pesados provenientes de la supernova)) formaron grupos de hasta 200 metros de diámetro.



- Estos grupos a su vez colisionaron para formar cuerpos de ~10 km de diámetro conocidos como planetesimales.
- A mayor tamaño → mayor gravedad → número de colisiones → mayor tasa de crecimiento
- Los protoplanetas crecieron varios centímetros por año en el transcurso de millones de años.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

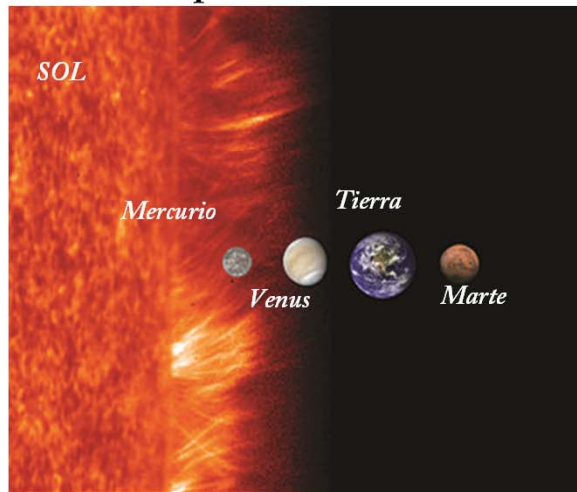
Eventos que condujeron a la estructura de la Tierra

Terraformación

- El sistema solar interior era y es demasiado caliente para que moléculas como el agua y el metano puedan condensarse.
- Por esta razón, los planetesimales del sistema solar interior se formaron a partir de compuestos con altos puntos de fusión tales como metales (Fe, Ni, Al) y silicatos.



- Estos cuerpos rocosos se convertirían en planetas terrestres (i.e. Mercurio, Venus, Tierra y Marte).
- Los compuestos que son muy comunes en estos 4 planetas, son muy raros en el Universo, y por esta razón los planetas terrestres no son de mayor tamaño.



- Los planetas gigantes del sistema solar exterior (Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno) se formaron más allá de la línea de congelación (punto entre las órbitas de Marte y Júpiter).
- Los compuestos volátiles se mantuvieron sólidos, y son más abundantes que los metales y silicatos.
- Debido a la abundancia de estos compuestos volátiles en el Universo, los planetas exteriores crecieron masivamente.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

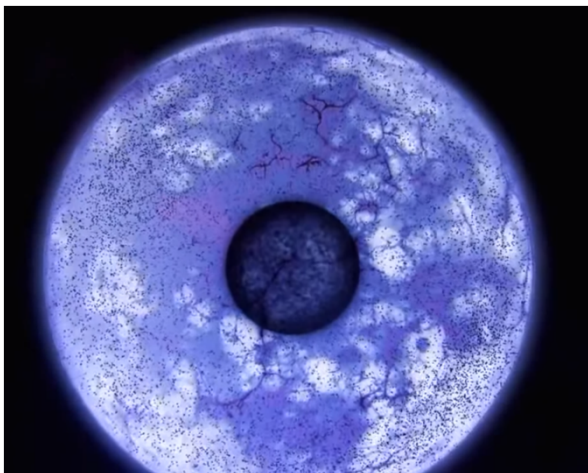
Eventos que condujeron a la estructura de la Tierra

Terraformación

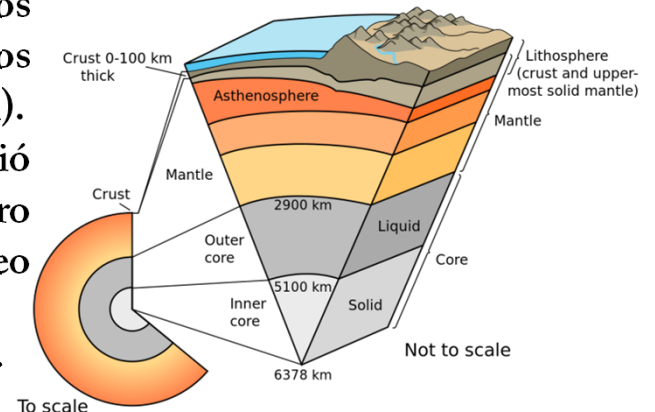
→ La Tierra primordial estaba formada por millones de rocas aleatoriamente "pegadas".



- Cuando la Tierra se formó aún era bombardeada por meteoritos y asteroides que traían elementos pesados estables y radiactivos originados tras la muerte de supernovas.
- Su T° era tan elevada que estaba compuesta de material rocoso y metal, ambos en estado líquido.
- La Tierra era un mar de Lava y Magma!!!



- Debido a su estado líquido, la fuerza gravitacional arrastró los elementos mas pesados/densos hacia el centro (núcleo de Fe y Ni).
- El frío del espacio exterior enfrió el planeta de afuera hacia adentro (corteza sólida fría y núcleo caliente/en parte líquido).
- La Tierra se organizó en capas →



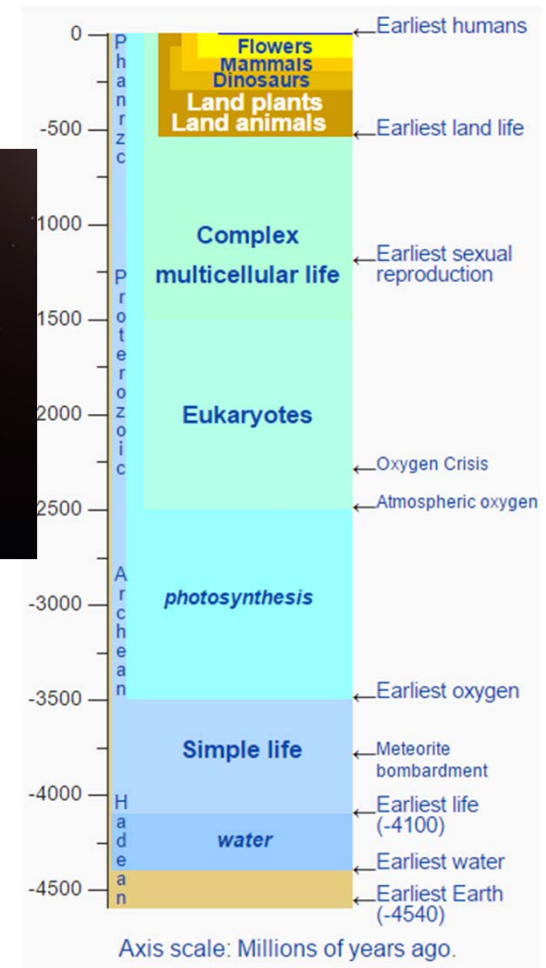
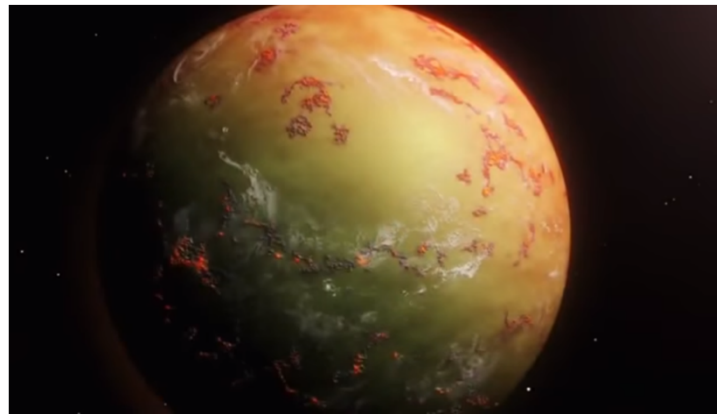


Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Eventos que condujeron a la estructura de la Tierra

Atmosfera y litosfera de la Tierra primordial

- Hace al menos 4.3 billones de años la Tierra ya tenía una corteza sólida de ~20 km de espesor.
- La composición de la corteza (análisis elemental) indica que ya existía agua en estado líquido.
- La primer atmosfera de la Tierra estaba compuesta principalmente por trazas de H_2 y He, remanentes de la formación del sistema solar. Estos gases duraron poco tiempo.
- Los gases de la segunda atmosfera provinieron desde el interior de la Tierra. Estaba compuesta principalmente por CO_2 , N_2 , H_2S y $H_2O_{(v)}$, y algunos restos de H_2 .
- Debido a la presencia de grandes cantidades de CO_2 y $H_2O_{(v)}$, se generó un efecto invernadero que mantuvo la T° del planeta elevada y evitó que la superficie de la Tierra se congele (ya que el Sol no había alcanzado su maxima intensidad).



de Wikipedia

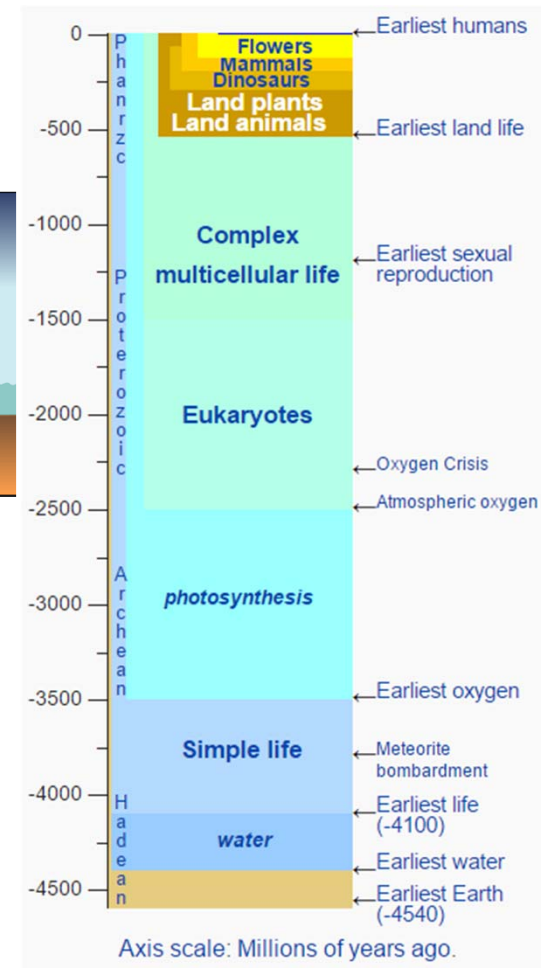
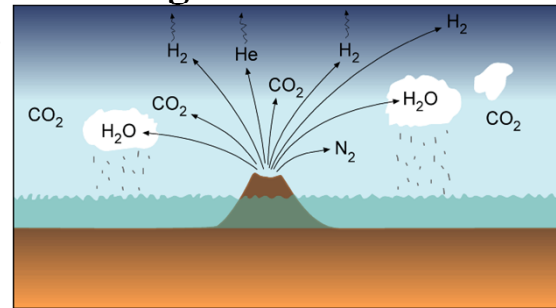


Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Eventos que condujeron a la estructura de la Tierra

Atmosfera y litosfera de la Tierra primordial

- El $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ era expulsada desde el interior del planeta junto con el $\text{CO}_2_{(g)}$ y otros gases. El $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ habría llegado al planeta incrustada en el interior del material rocoso y meteoritos que formaron la Tierra.
- El H_2O se evaporaba, pero se condensaba al llegar a la altura de la atmosfera, produciendo precipitaciones.
- El CO_2 fue arrastrado por estas lluvias, disolviéndose y formando carbonatos.
- Luego de estos eventos, los gases principales en la atmosfera eran $\text{N}_{2(g)}$ y $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$.
- Dado que el $\text{N}_{2(g)}$ es inerte, insoluble y no condensable, la mayor parte del $\text{N}_{2(g)}$ liberado en la Tierra primordial, se mantuvo constante durante las eras geológicas, y en la actualidad es el gas más abundante.
- Las primeras moléculas de $\text{O}_{2(g)}$ aparecieron por la descomposición de moléculas ricas en O (e.g. $\text{CO}_{2(g)}$) por el efecto de radiaciones cósmicas (ya que no existía capa de ozono).
- Después comenzó la producción de $\text{O}_{2(g)}$ como sub-producto del metabolismo de los seres vivos primordiales.



→ Pero antes de eso...como comenzó la vida...?



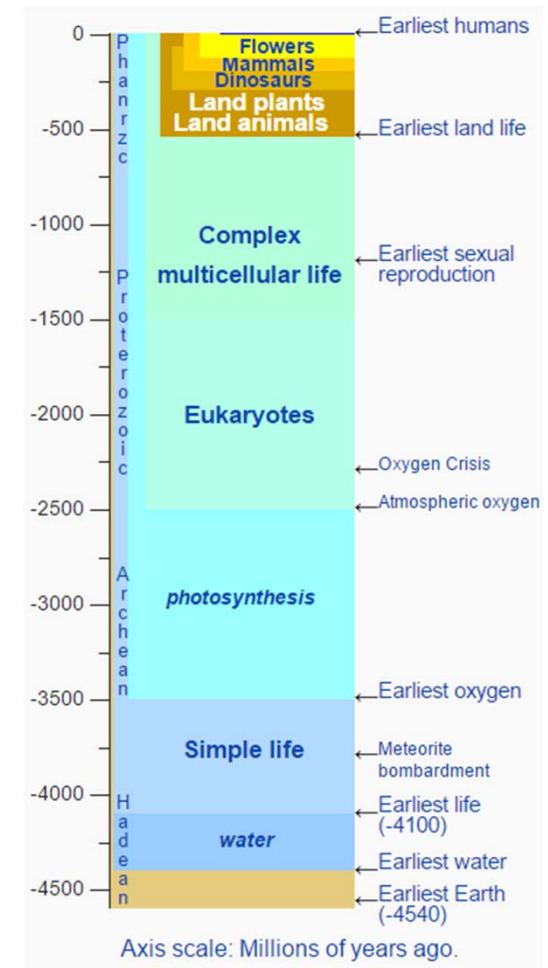
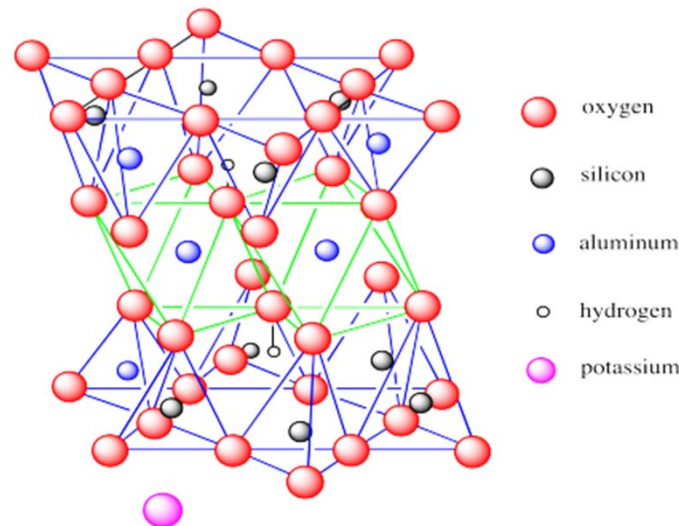
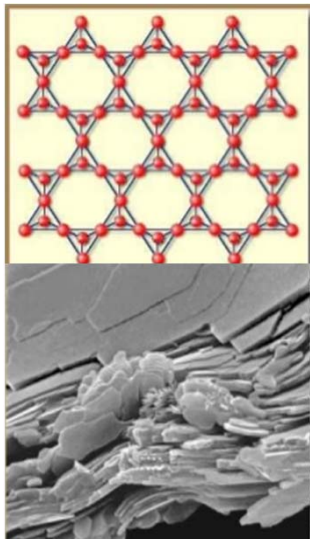
Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Eventos que condujeron a la estructura de la Tierra

Primeras biomoléculas

→ Catalizadores de la Tierra primordial:

- Entre los minerales inorgánicos naturales mas comunes del planeta se encuentran las arcillas (phyllosilicate, smectite).
- Este tipo de minerales son usados actualmente como catalizadores, adsorbentes, agentes quelantes de metales, y nanocomposites poliméricos.
- Estos minerales que ya existían, habrían funcionado como catalizadores de la síntesis de las primeras biomoléculas.





Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

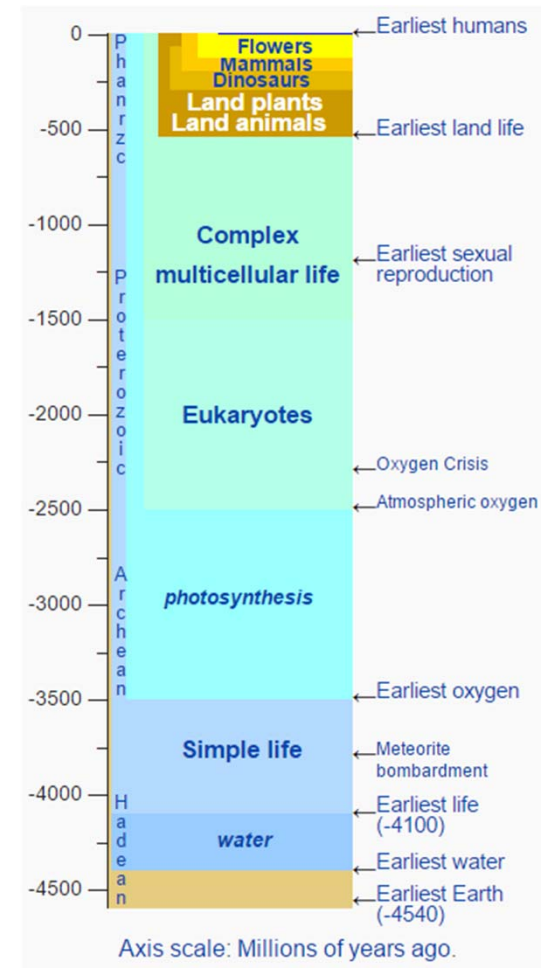
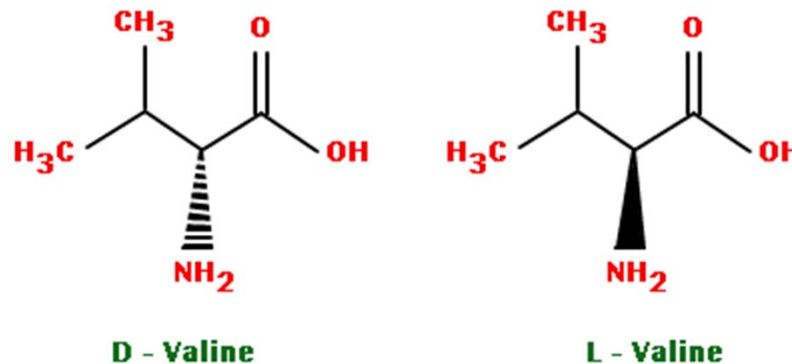
Eventos que condujeron a la estructura de la Tierra

Primeras biomoléculas

→ Catalizadores y Quiralidad:

→ Estos minerales inorgánicos pudieron favorecer el enriquecimiento de ciertos isómeros...y los organismos vivos evolucionaron para usar por ejemplo, L-aminoácidos para las proteínas y D-azúcares para los ácidos nucleicos.

→ Una reacción química da lugar a una mezcla racémica (50:50) de enantiómeros D- y L-. Pero en presencia del catalizador correcto, la producción de uno de los enantiómeros se puede favorecer.





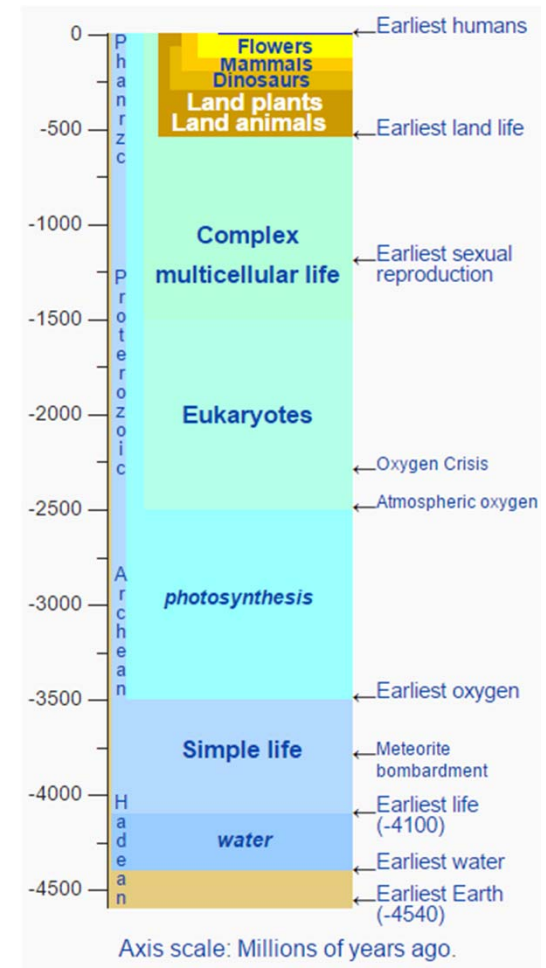
Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Eventos que condujeron a la estructura de la Tierra

Primeras biomoléculas

→ Arcillas minerales como catalizadores de la Tierra primordial:

- Estos minerales fueron importantes en la química pre-biótica.
- Pueden catalizar la oligomerización del ARN.
- Pueden adsorber ADN, ARN, lípidos, purinas, pirimidinas.
- Catalizan la condensación del formaldeído (abundante en la Tierra primordial) en azúcares complejos (ribosa).
- Las arcillas minerales están presentes desde el inicio de la Tierra. Transcurridos tiempos geológicos, estos catalizadores pudieron enriquecer enantiómeros de diferentes biomoléculas, resultando en que los seres vivos usen L-amino ácidos y D-azúcares.
- En presencia de arcillas, el experimento de Miller-Urey da lugar a aminoácidos alquilados, así como Gly, Ala, Asp, entre otros.

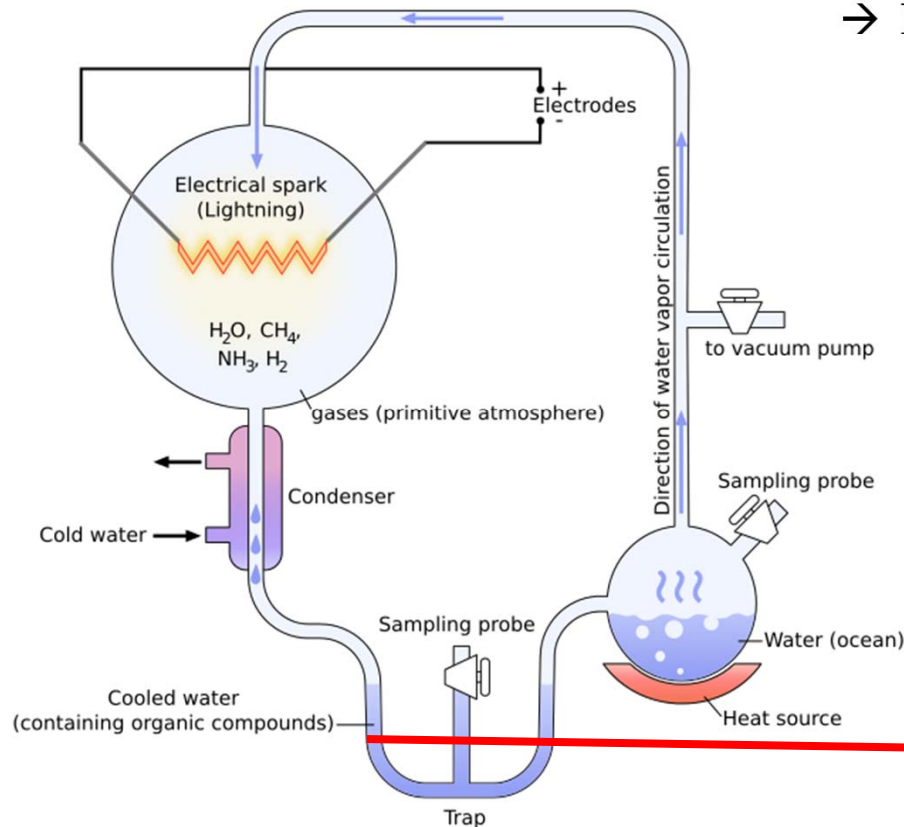




Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Eventos que condujeron a la estructura de la Tierra

Primeras biomoléculas



→ Experimento Miller-Urey (Exobiología):

Generación de nucleótidos y aminoácidos en presencia de una fuente de energía y moléculas simples (ie. CH_3 , NH_3 , H_2 , CO_2 , N_2 y H_2O a descargas eléctricas de 60 kV a T muy altas).

- Estos gases existían en cantidades considerables en la Tierra pre-biótica.
- ...Así como también las temperaturas elevadas y descargas eléctricas, y radiaciones ionizantes UV.

Formaldehído,
cianuro, ácidos
fórmico, acético,
propiónico, urea
y metil-urea.



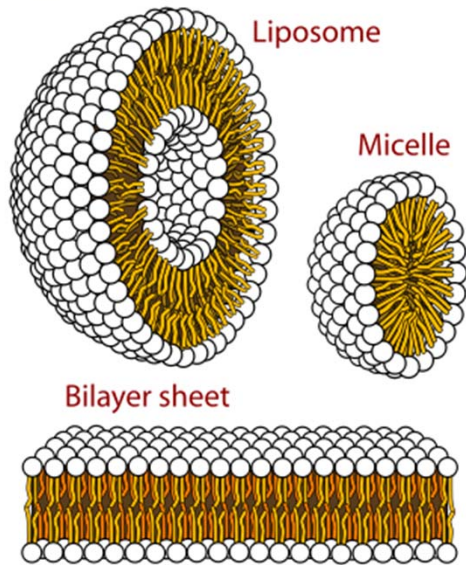
En presencia de
minerales Pre-bióticos:
Gly, Ala, Asp, entre otros
aminoácidos.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Eventos que condujeron a la estructura de la Tierra

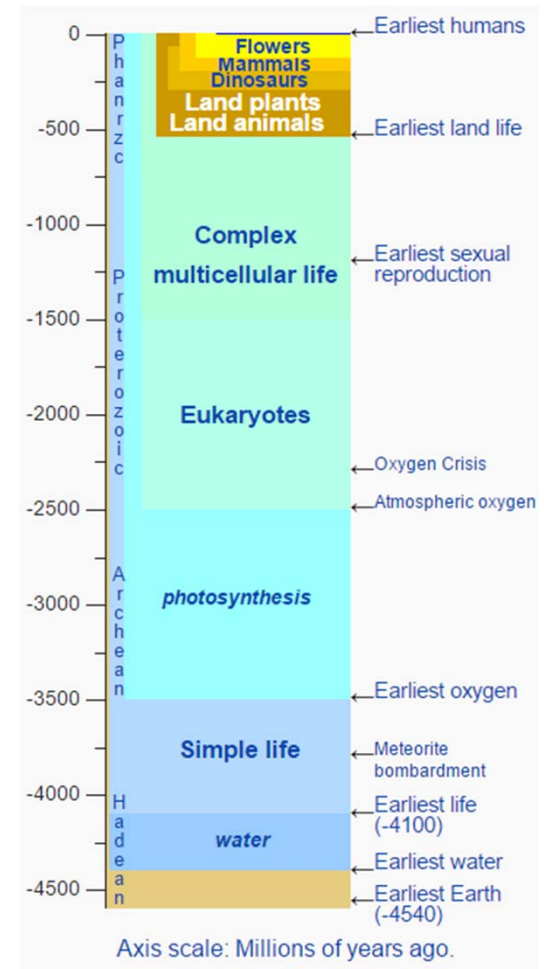
La proto-célula



→ Proto-célula: (o protobionte) es un arreglo esférico auto-organizado (ordenada de forma endógena) de lípidos que ha sido propuesto como el paso inicial hacia el origen de la vida. Oparin y Fox demostraron que estas estructuras pueden formarse de forma espontánea en condiciones similares a las de la Tierra primordial.

- La membrana es la única estructura celular común en todas las células de todos los organismos de la Tierra:
 - Es necesaria para generar un gradiente (Conservar energía).
 - Transcurridos cientos de millones años y tras asociarse con las biomoléculas generadas pre-bióticamente, la proto-célula pudo evolucionar y dar lugar a la primera célula "viva".

Archaea / Bacteria

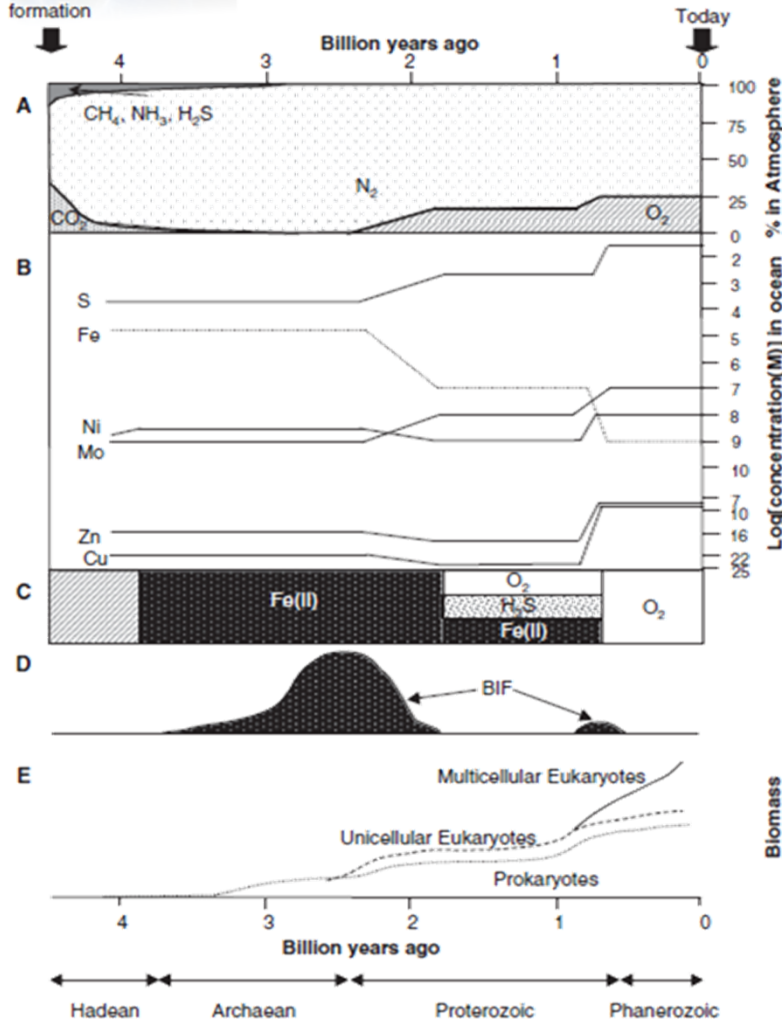




Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

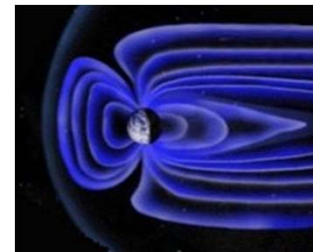
Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

Condiciones atmosféricas y la solubilidad de los elementos



→ Tierra primordial (Era Hadeana, 4.56 - 4.0 Ga):

- Cuando la Tierra se formó, se organizó en capas. Los materiales densos se desplazaron hacia el núcleo y los menos densos se alojaron cerca de la superficie.
- La aleación de hierro-níquel metálico fundido en el núcleo de la Tierra generó la magnetosfera.



La magnetosfera desvía los iones del viento solar antes de que penetren en la atmósfera, pero las partículas cargadas que no se desvían completamente se dirigen hacia los polos magnéticos de la Tierra. Las colisiones de alta energía con los átomos de la atmósfera producen la luz conocida como aurora (boreal y austral).

- La atmósfera primordial tenía una composición similar a la de los gases de la nebulosa a partir de la cual se formó el sistema solar (H_2 y He).
- Debido a que la gravedad de la Tierra no era suficiente para mantener las moléculas de H_2 y átomos de He, estos gases ligeros se perdieron por foto-evaporación.

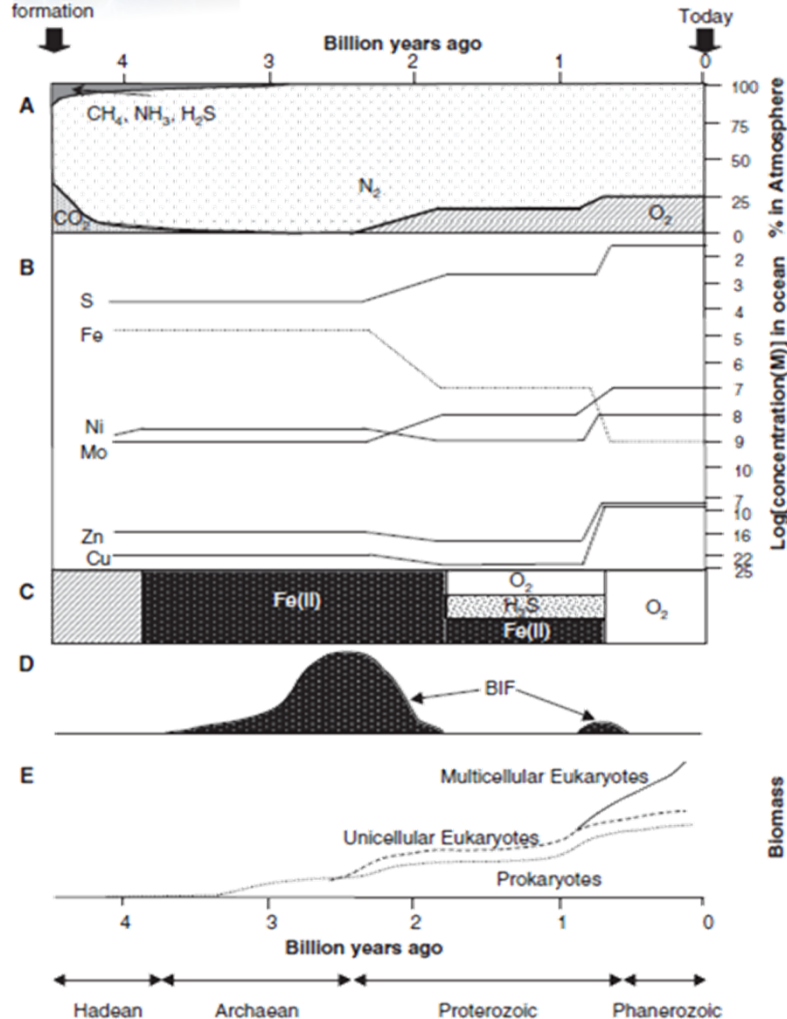
From: Insight into the evolution of the iron oxidation pathways, M. Ilbert, V. Bonnefoy / Biochimica et Biophysica Acta 1827 (2013) 161–175.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

Condiciones atmosféricas y la solubilidad de los elementos



→ Tierra primordial (Era Hadeana, 4.56 - 4.0 Ga):

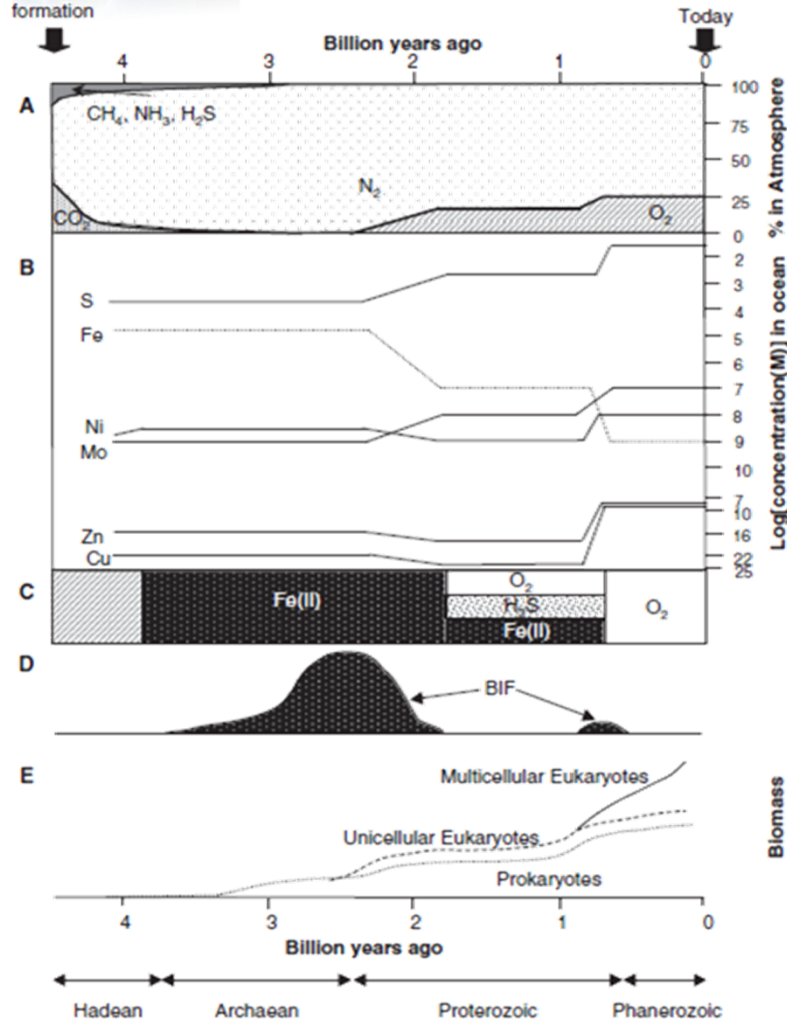
- Después de que el H₂ y He se perdieron, la atmósfera de la Tierra Hadeana estaba compuesta por CH₄, NH₃, H₂O_(v), y pequeños porcentajes de N₂, CO₂ y H₂S.
- La Tierra era bombardeada por meteoritos (3,9 Ga), por lo que gran parte de la superficie estaba en el estado fundido.
- La alta T° de la superficie llevó al agotamiento del CH₄ en la atmósfera (reacción endotérmica: CH₄ + H₂O_(v) → 3H₂ + CO).
- El CO resultante se combinó con metales para formar compuestos de carbonilo.
- La Tierra era demasiado caliente para que el agua se condense en la superficie de la Tierra, pero el H₂O_(v) se condensaba en la atmósfera y producía lluvias.
- Hacia el final de la era Hadeana la actividad volcánica comenzó a aumentar el % de CO₂ en la atmósfera.
- La superficie de la Tierra cambió de lava fundida a roca sólida, y el agua comenzó a acumularse en la superficie en estado líquido.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

Condiciones atmosféricas y la solubilidad de los elementos



→ La Tierra en la era Arcaica, 4.0 - 2.5 Ga:

- La corteza de la Tierra comenzó a enfriarse.
- La cantidad de $H_2O_{(v)}$ atmosférico disminuyó a medida que el agua se condensaba en forma líquida.
- La lluvia continua durante millones de años habría generado los océanos.
- A medida que el vapor se condensaba en agua líquida, la presión atmosférica de la Tierra disminuyó, y el agua empezó a disolver gases como el amoníaco, eliminándolo de la atmósfera y creando compuestos de amonio, aminas y otras sustancias que contienen nitrógeno (adecuados para el origen de la vida).
- La condensación de agua con gases tales como dióxido de azufre produjo lluvias ácidas que crearon nuevos minerales en la superficie de la Tierra.
- El CO_2 de origen volcánico alcanzó su punto máximo durante la era Hadeana, fue arrastrado por las lluvias hacia la superficie generando ácido carbónico y fue "fijado" a través de la formación de minerales de carbonato tras reaccionar con metales.

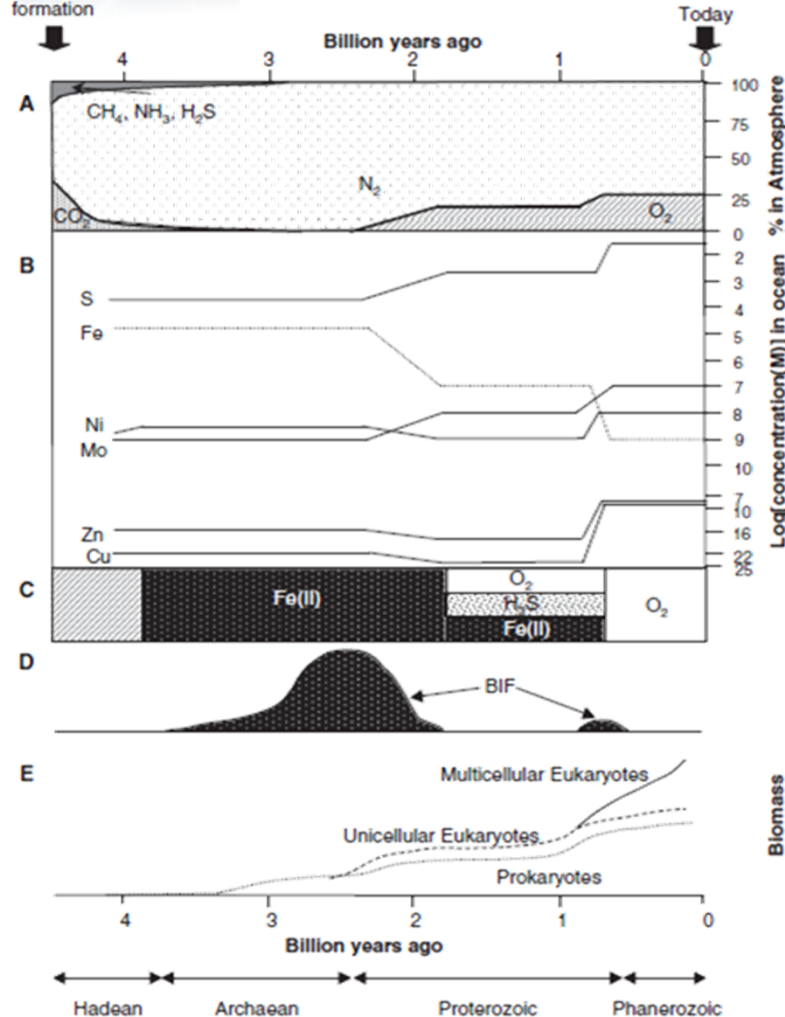
From: Insight into the evolution of the iron oxidation pathways, M. Ilbert, V. Bonnefoy / Biochimica et Biophysica Acta 1827 (2013) 161–175.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

Condiciones atmosféricas y la solubilidad de los elementos



→ La Tierra en la era Arcaica, 4.0 - 2.5 Ga:

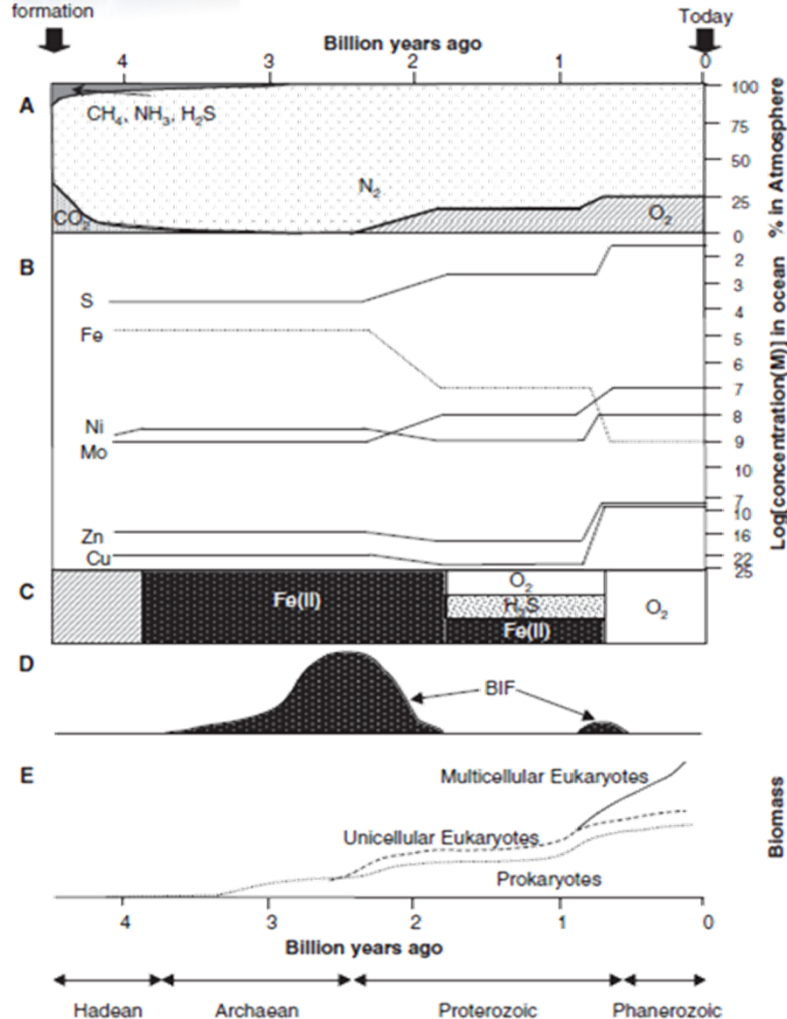
- La Tierra se enfrió lo suficiente, la mayor parte del $H_2O_{(v)}$ atmosférico se había condensado como agua → la Tierra tuvo sus primeros días sin nubes!!!
- Rocas de 3.4 Ga contienen fósiles incrustados de células de organismos fotosintéticos, sugiriendo que los primeros organismos fotosintéticos acuáticos (cianobacterias) aparecieron hace ~3,5 Ga.
- El $O_{2(g)}$ producido por las cianobacterias (algas verdes-azules) era escaso y reaccionaba instantáneamente con los iones metálicos del mar anóxico.
- Por ello, billones de años pasarían antes de que los microorganismos fotosintéticos cambien la composición de la atmósfera.
- Durante la era Arcaica, el NH_3 y CH_4 se convirtieron en constituyentes menores de la atmósfera.
- El CO_2 era ~15% de la atmósfera y el N_2 ~75%.
- La mayor parte de los componentes originales de la atmósfera ya no estaban, habrían escapado hacia el espacio, o precipitado con las lluvias formando sólidos.
- La actividad volcánica y las bacterias fotosintéticas eran los principales factores que afectaban la composición de la atmósfera Terrestre.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

Condiciones atmosféricas y la solubilidad de los elementos



→ La Tierra en la era Proterozoica, 2.5 - 0.54 Ga:

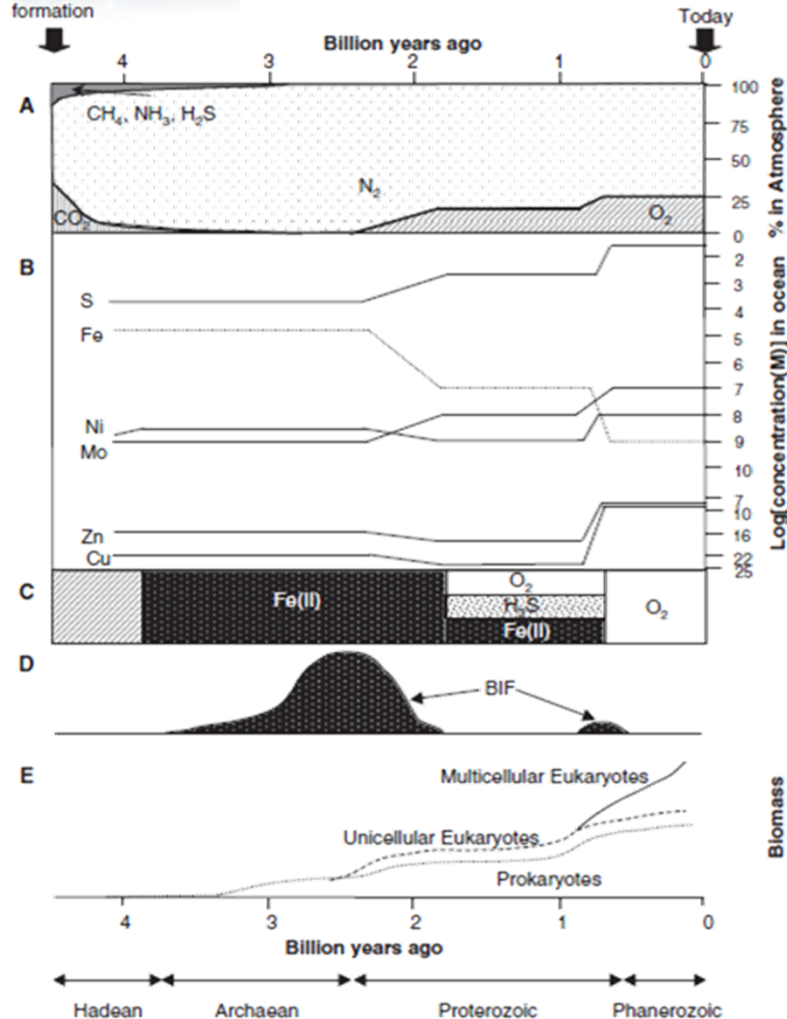
- La vida monocelular proliferó durante esta era.
- Debido a la baja concentración de $O_{2(g)}$ inicial, prosperaron microorganismos anaeróbicos.
- Estos organismos anaerobios obtenían energía de varias maneras.
- Por ejemplo, los metanogénicos combinaban el poder reductor de $H_{2(g)}$ y el $CO_{2(g)}$ como fuente de carbono, liberando $CH_{4(g)}$ y H_2O .
- Las SRB usaban el $CH_{4(g)}$ y el SO_2^- y liberaban $H_2S_{(g)}$ y $H_2CO_3^-$.
- Sin embargo, los organismos fotosintéticos usaban la energía de la luz solar para convertir el $CO_{2(g)}$ y H_2O en hidratos de carbono ($C_6H_{12}O_6$) y $O_{2(g)}$ → Este último era mortal para los anaerobios!!!
- La luminosidad del Sol estaba al 85% del nivel actual.
- La mayor parte del $CO_{2(g)}$ atmosférico se había agotado, dejando al $N_{2(g)}$ como gas principal de la atmósfera.
- Entre 2.4 y 2.0 Ga, el aumento rápido de la producción de $O_{2(g)}$ produjo el Gran Evento de Oxidación (GOE), la "catástrofe del oxígeno".



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

Condiciones atmosféricas y la solubilidad de los elementos



→ La Tierra en la era Proterozoica, 2.5 - 0.54 Ga:

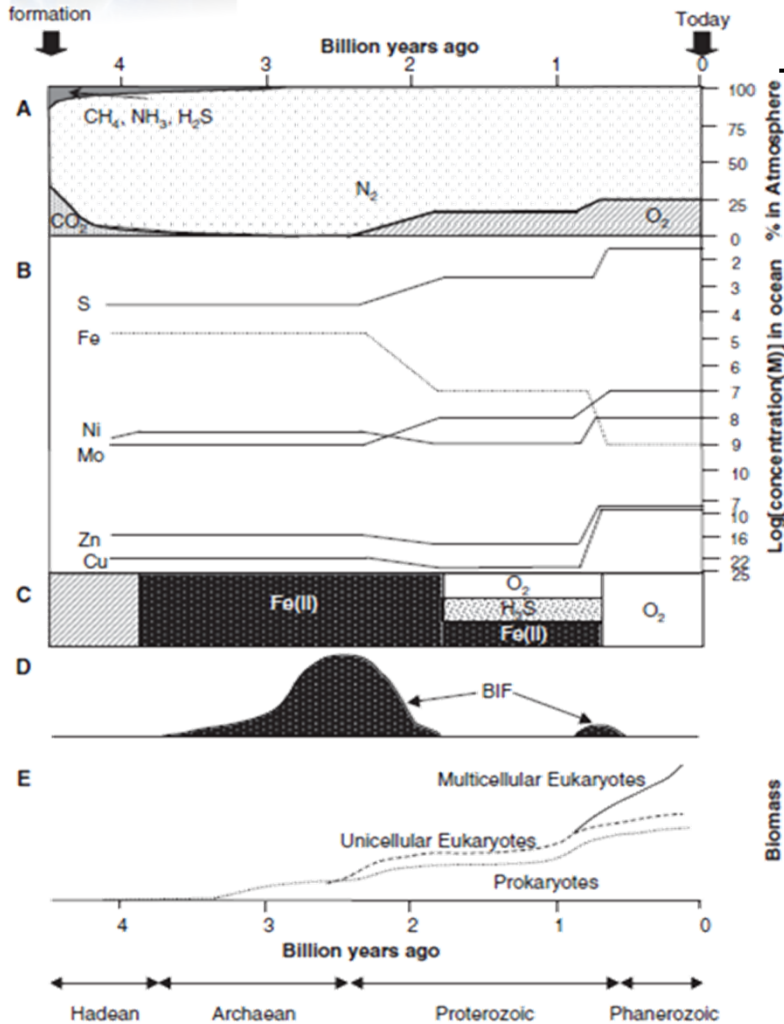
- El nivel elevado de $O_{2(g)}$ hizo precipitar al Fe disuelto (oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+}).
- El $O_{2(g)}$ adicional continuó siendo consumido para la oxidación de otros minerales de la corteza terrestre, hasta el punto que se empezó acumular en la atmósfera, matando bacterias anaerobias que estaban cerca de la superficie de la Tierra.
- Esto aplicó una presión selectiva/evolutiva para dar lugar a la aparición de formas de vida aeróbicas.
- Además, el $O_{2(g)}$ que migró a la atmósfera, fue convertido en $O_{3(g)}$ por el efecto de las radiaciones UV. Se creó la capa de Ozono!
- Entre 1.85 Ga to 0.85 Ga la atmósfera ya era estable, y los organismos fotosintéticos seguían produciendo $O_{2(g)}$ a gran velocidad.
- La atmósfera solo contaba con 10% $O_{2(g)}$ porque el gas generado seguía reaccionando con minerales de la corteza.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

Condiciones atmosféricas y la solubilidad de los elementos



→ La Tierra en la era Fanerozoica, 0.54 Ga – presente:

- El comienzo de esta era (período Cámbrico) se caracteriza por la explosión de la vida multicelular.
- La mayor parte de los animales aparecieron por primera vez en este período.
- La vegetación cubría gran parte de la superficie terrestre, y el O_{2(g)} era el 30% de la atmósfera.
- Las grandes extinciones provocadas por actividad volcánica (fin del Paleozoico-inicio del Mesozoico) o meteoritos cambiaban la atmósfera, aunque no de forma definitiva.
- En la actualidad: 78% N₂, 21% O₂, 0.9% Ar, 0.039% CO₂...

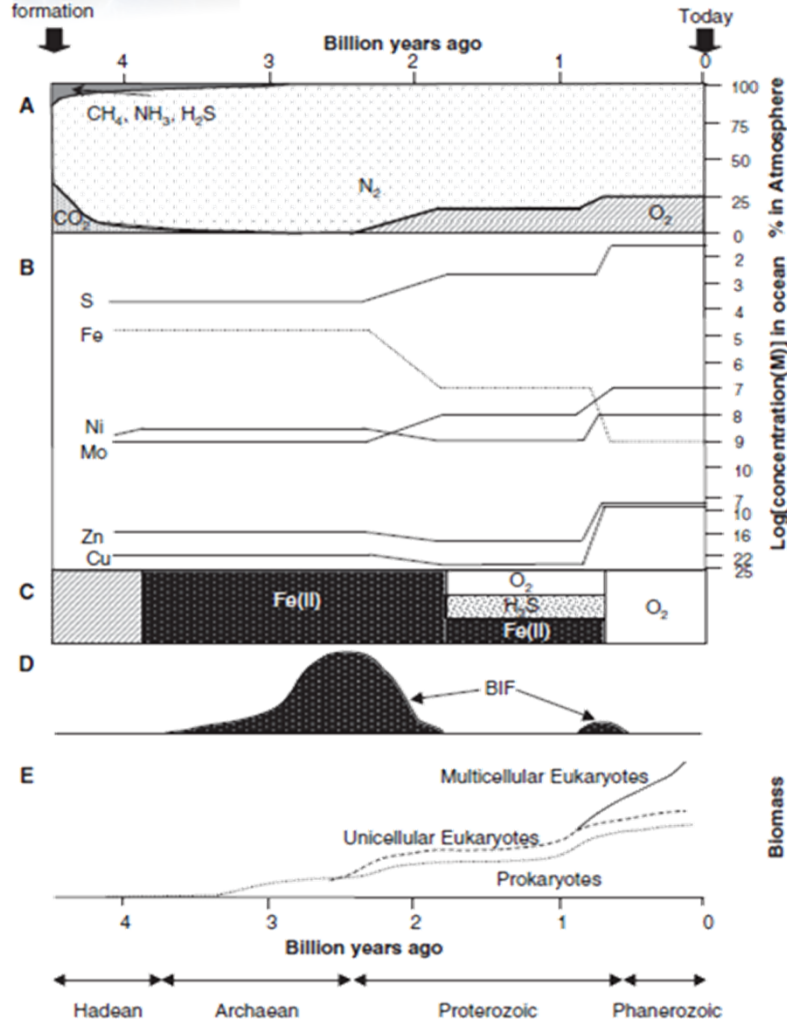
EON	ERA	PERIOD	EPOCH	Ma	
Phanerozoic	Cenozoic	Quaternary	Holocene	0.01	
			Pleistocene	Late 0.8 Early 1.8	
		Tertiary	Neogene	Pliocene	Late 3.6 Early 5.3
				Miocene	Middle 11.2 Early 16.4
				Oligocene	Late 23.7 Early 28.5
			Paleogene	Eocene	Late 33.7 Middle 41.3 Early 49.0
				Paleocene	Early 54.8 Late 61.0
					65.0
		Mesozoic	Cretaceous	Late 99.0	
				Early 144	
	Jurassic		Late 159		
			Early 180		
	Triassic		Late 206		
			Early 227		
	Paleozoic	Permian	Late 242		
			Early 256		
		Pennsylvanian	290		
			Mississippian 323		
		Devonian	Late 354		
			Middle 370		
			Early 391		
			417		
	423				
	443				
Ordovician	Late 458				
	Middle 470				
	Early 490				
	D 500				
Cambrian	C 512				
	B 520				
	A 543				
	Precambrian	Proterozoic	Late 900		
Middle 1600					
Archean		Late 2500			
		Early 3800?			



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

Condiciones atmosféricas y la solubilidad de los elementos



→ Solubilidad en ambiente anóxico/reductor:

- Predominaba gases reductores como el CH₄ y el H₂S.
- El Fe existía como Fe²⁺ → soluble.
- El Cu (Cu₂S) y Mo (MoS₄⁼) estaban precipitados como sulfuros.
- El sulfuro de W era altamente soluble (WS₄⁼).

→ Solubilidad en ambiente Oxidante:

- Predomina el O₂.
- El Fe existe como Fe³⁺ → insoluble (hidróxidos, óxidos).
- El Cu es parcialmente soluble (hidróxidos, óxidos).
- El MoS₄⁼ fue convertido a MoO₄⁼ → soluble!
- El WS₄⁼ fue convertido a WO₄⁼ → insoluble!

Table 1.6 Forms of elements and (availability)

Element	Reducing environment	Oxidizing environment
Iron	Fe(II) (high)	Fe(III) (low)
Copper	As sulphide (low)	Cu(II) (moderate)
Sulphur	HS ⁻ (high)	SO ₄ ²⁻ (high)
Molybdenum	[MoO _n S _{4-n}] ²⁻ , MoS ₂ (low)	MoO ₄ ²⁻ (moderate)
Vanadium	V ³⁺ , V(IV) sulphides	VO ₄ ³⁻ (moderate)

From: M. Ilbert, V. Bonnefoy / *Biochimica et Biophysica Acta* 1827 (2013) 161–175.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

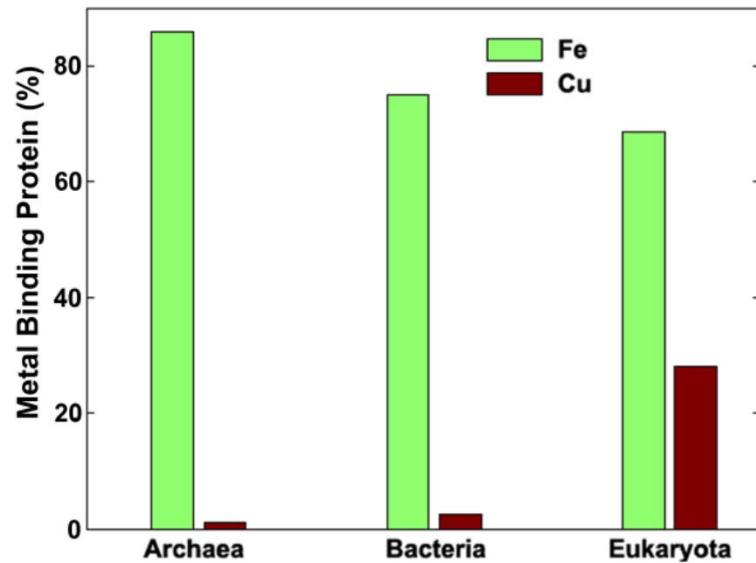
En resumen...

- Observando el espacio hemos determinado cómo comenzó la historia de nuestro propio planeta...
- En el presente, es de conocimiento común cómo nuestro sol se formó a partir del material generado por la explosión de una estrella ancestral, una supernova, y cómo los elementos que no se condensaron para formar el sol, conformaron la Tierra y los otros planetas de nuestro sistema solar.
- Nuestro planeta fue formado hace 4.578 mil millones de años, al mismo tiempo que el sol y los demás planetas del sistema solar.
- La evolución de la vida en la Tierra ha sido un largo proceso que comenzó hace casi 3.500 millones de años. En sus momentos iniciales, la evolución estuvo principalmente influenciada por los ambientes anaeróbicos.
- Antes del surgimiento del O_2 en la atmósfera, los océanos primitivos estaban saturados con varios iones metálicos como Fe^{2+} , Mn^{2+} entre otros.
- La maquinaria catalítica de la vida ancestral aprovechó estas condiciones, y existe abundante evidencia bioquímica de este hecho que se puede encontrar en muchas enzimas bacterianas que dependen de Fe, Co, Ni, Mn, W.
- Con el aumento de $O_{2(g)}$ y el correspondiente cambio en la biodisponibilidad de iones metálicos, se crearon nuevos mecanismos de supervivencia.

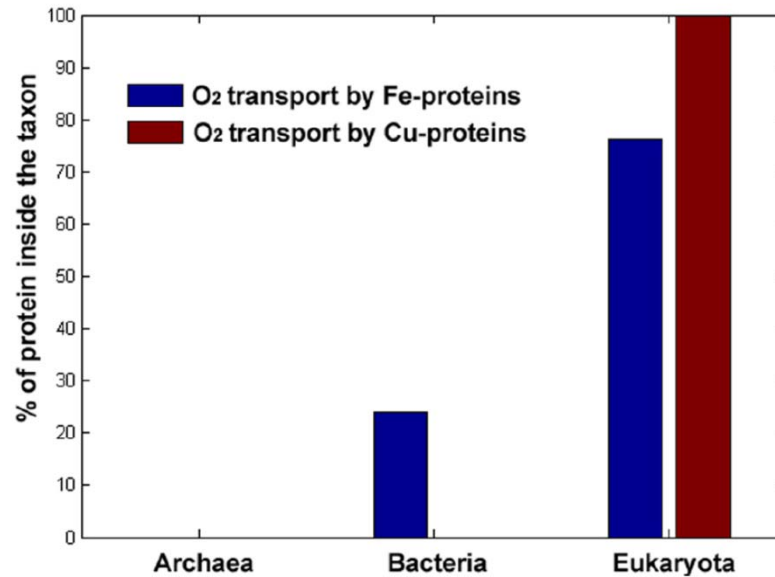


Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra



Distribución de proteínas de unión a Fe y Cu por Reino. Obsérvese el pequeño porcentaje de proteínas de unión a Cu en Archaea con respecto a Eukaryota, y la tendencia inversa de este comportamiento para el caso de las proteínas que se unen a Fe.



Distribución de las proteínas de unión de O₂ de Fe y Cu.



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

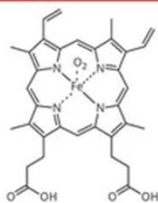
THE CHEMISTRY OF THE DIFFERENT COLOURS OF BLOOD



Red

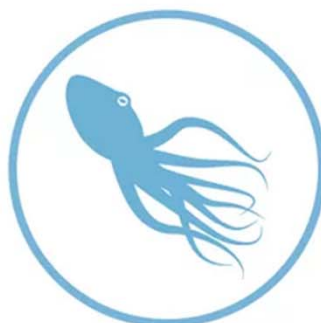
HUMANS AND THE MAJORITY OF OTHER VERTEBRATES

HAEMOGLOBIN



HAEM B
(oxygenated form)

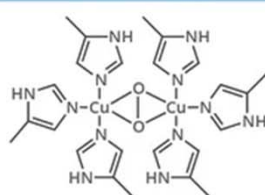
Haemoglobin is a protein found in blood, built up from subunits containing 'haems'. These haems contain iron, and their structure gives blood its red colour when oxygenated. Deoxygenated blood is a deep red colour - not blue!



Blue

SPIDERS, CRUSTACEANS, SOME MOLLUSCS, OCTOPUSES & SQUID

HAEMOCYANIN



HAEMOCYANIN
(oxygenated form)

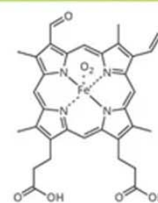
Unlike haemoglobin, which is bound to red blood cells, haemocyanin floats free in the blood. Haemocyanin contains copper instead of iron. When deoxygenated, the blood is colourless, but when oxygenated, it gives a blue colouration.



Green

SOME SEGMENTED WORMS, SOME LEECHES, & SOME MARINE WORMS

CHLOROCRUORIN



CHLOROCRUORIN
(oxygenated form)

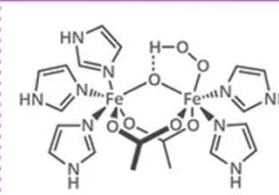
Chemically similar to haemoglobin; the blood of some species contains both haemoglobin & chlorocruorin. Light green when deoxygenated, it is green when oxygenated, although when more concentrated it appears light red.



Violet

MARINE WORMS INCLUDING PEANUT WORMS, PENIS WORMS & BRACHIOPODS

HAEMERYTHRIN



HAEMERYTHRIN
(oxygenated form)

Haemerythrin is only 1/4 as efficient at oxygen transport when compared to haemoglobin. In the deoxygenated state, haemerythrin is colourless, but it imparts a violet-pink colour when oxygenated.

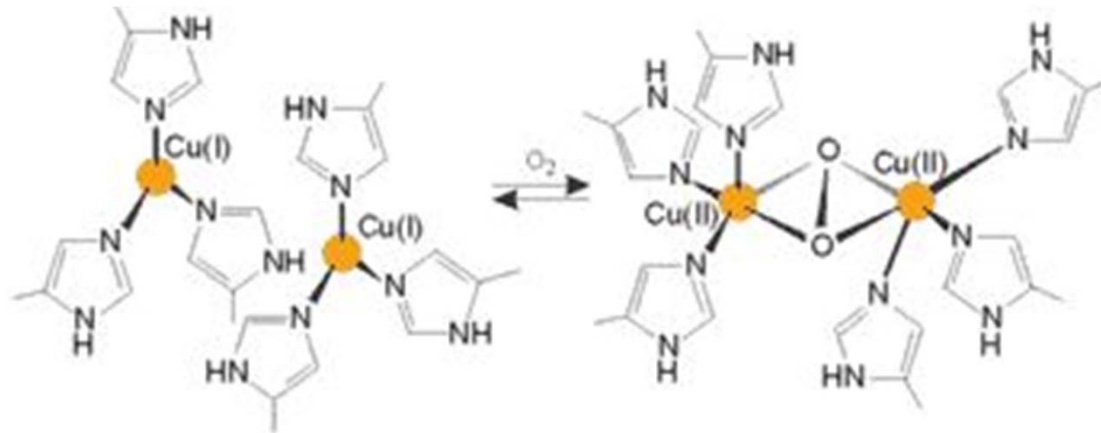




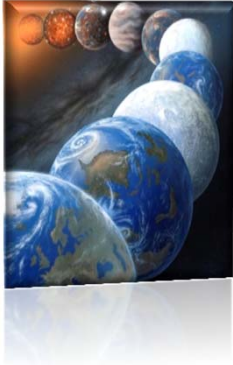
Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

Hemocyanin



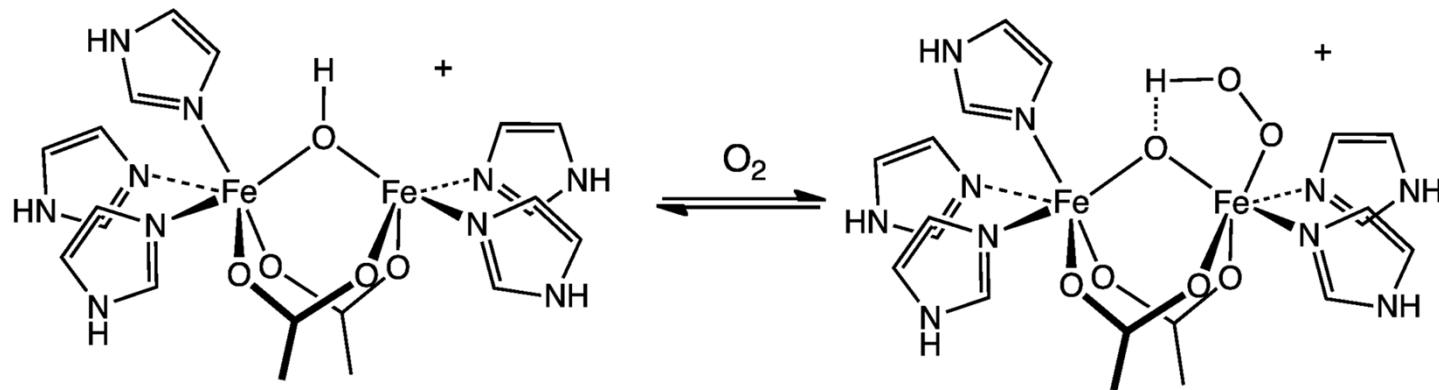
e.g. Abalon



Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

Hemerythrin



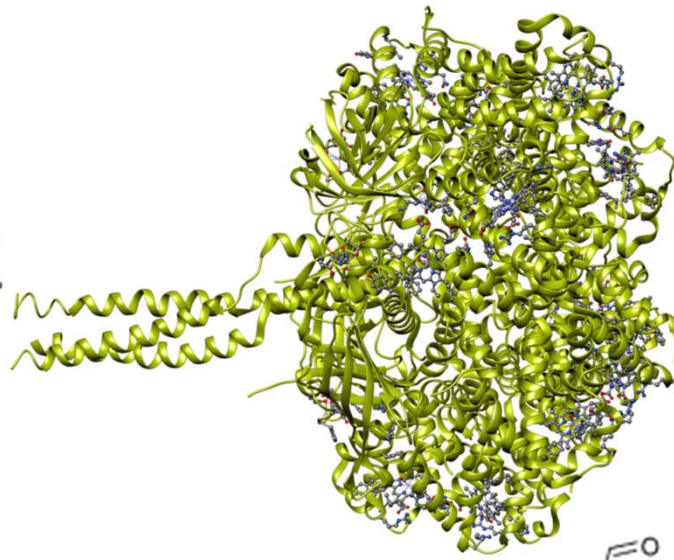
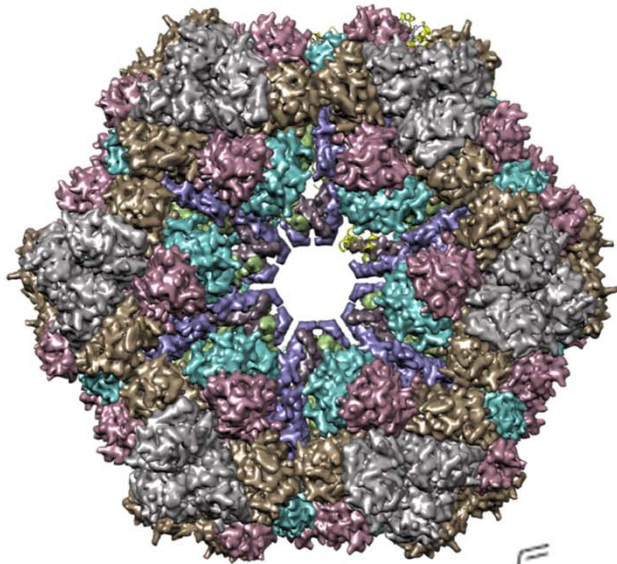
- A pesar de su nombre, no posee cofactores tipo hemo en su estructura.
- En bacterias servirían para sensor presencia de O_2 y activar expresión de genes.
- En invertebrados marinos sirve para transportar O_2 a los tejidos.
- En su forma deoxygenada es incolora, y se torna violeta cuando une O_2 .



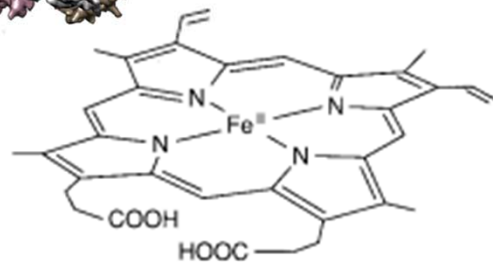
Teoría 2: La evolución de la Tierra y la biodisponibilidad de los metales.

Biodisponibilidad de los metales de transición en la Tierra

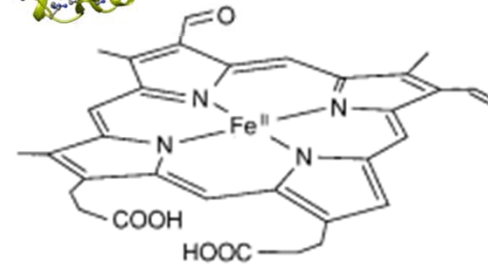
Chlorocruorin & Erithrocruorin



- Oligómero de 3500 kDa
- Circula libre en la sangre



(A) Fe^{II} protoporphyrin IX (heme b)
[hemoglobins and erythrocrorins]



(B) Chloroheme
[chlorocrorin]