

145



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**PRODUCCION DE HIDROCARBUROS BAJO
CONDICIONES HIDROTERMALES
EXPERIMENTALES Y SUS IMPLICACIONES
EN EL MANTENIMIENTO DE UNA
BIOSFERA EN EUROPA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
B I O L O G A
P R E S E N T A:
LILIA / MONTOYA LORENZANA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. RAFAEL NAVARRO-GONZALEZ



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2002





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



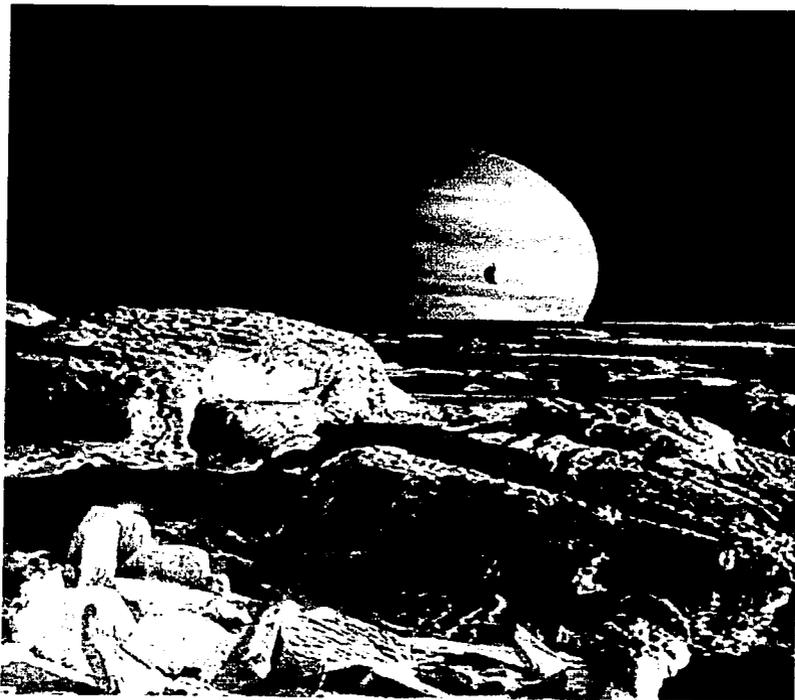
UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Producción de hidrocarburos bajo
condiciones hidrotermales experimentales
y
sus implicaciones en el mantenimiento
de una biosfera en Europa



Lilia Montoya Lorenzana



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA

Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunico a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Producción de hidrocarburos bajo condiciones hidrotermales
experimentales y sus implicaciones en el mantenimiento de una
biósfera en Europa;"
realizado por Montoya Lorenzana Lilia

con número de cuenta 09653283-4 , quién cubrió los créditos de la carrera de Biología

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de tesis Dr. Rafael Navarro-González
Propietario

Rafael Navarro-González
Elva Escobar-Briones

Propietario Dra. Elva Escobar-Briones

Propietario Dra. María Guadalupe Cordero Tercero Ma. Guadalupe Cordero T.

Suplente Dra. Antígona Segura Peralta *Antígona Segura Peralta*

Suplente Biol. Luis José Delave Arredondo

FACULTAD DE CIENCIAS
U.N.A.M.

Consejo Departamental de Biología

Juan Manuel Rodríguez Chávez
M. en C. Juan Manuel Rodríguez Chávez



DEPARTAMENTO
DE BIOLOGIA

El presente trabajo de tesis fue realizado en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM bajo la dirección del Dr. Rafael Navarro-González, con el apoyo de los proyectos: CONACYT-UNAM (programa del fondo para el fortalecimiento de la infraestructura científica y tecnológica del proyecto No. F323-M9211), DGAPA-UNAM programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación docente (in119999), apoyo especial de la Coordinación de la Investigación Científica y de la NASA por vía del Dr. Christopher McKay.

Agradecimientos

Dr. Rafael Navarro-González director de la tesis, por su abierta disposición a orientar este trabajo.

Dra. Elva Escobar, Dra. Guadalupe Cordero, Dra. Antígona Segura y Biol. Luis Delaye, por su interés en revisar este trabajo y sus comentarios.

Sr. Salvador Ham del Taller de Soplado de Vidrio y los Sres. José Ángel Granados y Salvador del Valle del Taller Mecánico y al Sr. Adrián Osuna del Instituto de Ciencias Nucleares, por el apoyo en la construcción de los dispositivos experimentales.

Srita. Berta Milla, Sra. Rosario Villegas, Sr. José Guadalupe Valdez, Sr. Juan Castillo y Sr. Eulogio Ruiz por apoyarme como estudiante asociada al Instituto de Ciencias Nucleares.

Biblioteca (ICN): Lic. Ma. Magdalena Sierra, Lic. Sandra Guadalupe Rosas, Sr. José Luis Villanueva, Lic. Ma. de la Luz Escamilla y Sra. Elsa Martha Milla por ayudarme a aprovechar los recursos de las bibliotecas.

Compañeras del laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios: Paola Molina, Fanny Reisman, Delphine Nna Mvondo, Sandra Ramírez, Itzel Pérez, José de la Rosa, Antígona Segura, Octavio Padilla y Violeta Quiroz por su paciencia y didáctica, el apoyo después de los desvelos y lo nutritivo de los seminarios.

Instituto de Geofísica: Ing. Teodoro Hernández del laboratorio de Geoquímica Isotópica por el apoyo en la preparación de las muestras de pirita y la Dra. Elena Lounejeva quien apoyó a la M. en C. María Angélica del C. Arias del laboratorio de Rayos X realizara los análisis de la pirita.

Instituto de Geología: Q. Rufino Lozano del laboratorio de Fluorescencia de rayos X del departamento de Geoquímica por el análisis y la caracterización química de la pirita.

Quiero agradecer a quienes participaron a su manera en esta tesis: Carl Sagan y sus consecuencias, la música acompañada en el Borda, un lagarto azul y temible, dragones y un monje con espada, Oaxaca, la única hija de la luz, Pachelbel, la que revive con Tolkien, mi comadre bailarina, las tres del manga-anime, Klee, Coahuila, Miguel Ángel Herrera, la risa de Yumi, Julieta Fierro, un embajador de oriente, artesanías y frutas mexicanas, lagartijas del Ajusco, la rumbera-astrónoma, la durmiente del Cervantino y Paleontología, OFUNAM, las dos alegrías de cada fin de semana, la ausente Sdenka, Eduardo y el capitán Memo, *Archaeopteryx*, Miró, Violeta de los relámpagos, todo el Instituto de Astronomía, Alhelí, la hermana de los hongos, Kandinsky, artes en Leuven, el fantástico mundo de Delphine y Mango, las dudas de Juan Luis, Matisse, un gran irlandés que nació durante la lluvia, Porrolofo, todo lo que es azul, las galaxias combinadas con montañas, Agustina, la química de los capuchinos, Claudia y Nicole, la futura simbiosis, la hermana de morado con girasoles, la que se llamaba Sara, Titila y Paz, Titán y los tabachines, Ari Zu y sus preguntas, todos los nocturnos, Belén, Ulises y Darwin, la química y el ratón de Pepe, la pequeña Angélica, el futuro libro de Jorge, la madre de Daniel y Alison, los antiguos vecinos Andrés y Héctor, el canto de Zorayda, la única que conserva su ombligo, Haití, el mago verde de la madera, Vaneza y la confianza, el dibujante de Santo Domingo y Salomé, Wendy, todas las bibliotecas de CU, Jacqueline de Nibiru, Hugo y el cine, Moncayo, lo filial en insectos y tortugas, Icepick y sus "vínculos", Jean Paul y el Castillo, los colores y el SETI. Agreguen a la lista el nombre de cualquier persona interesada en conocer esta tesis porque, como escribió Antígona en una tesis, esta tesis tiene entre sus páginas tiempo de una vida, la mía.

Un consejo para todo el contenido:

Confíe en un testigo en todo aquello en lo que no esté fuertemente involucrado ni su propio interés, ni sus pasiones, ni sus prejuicios, ni su amor por lo maravilloso. Si lo están, exija una prueba que lo corrobore en proporción exacta a la contravención de la probabilidad por la cosa atestiguada.

Thomas H. Huxley

Índice

Resumen	1
Prefacio	3
Capítulo 1. Introducción	7
1) Vida en la Tierra	7
1.1. Propiedades generales de los elementos biogénicos	7
1.2. Propiedades generales del agua	8
1.3. Mecanismos generales de obtención de energía	9
2) Europa	10
2.1. Evidencias de elementos biogénicos	10
2.2. Evidencias de agua	13
2.3. Mecanismos de obtención de energía	22
3) Ambientes hidrotermales en Europa	25
3.1. Evidencias de ventilas hidrotermales	25
3.2. Posibles condiciones hidrotermales	28
4) Simulaciones de ambientes hidrotermales	33
4.1. Modelos teóricos	33
4.2. Modelos experimentales	33
5) Planteamiento de los objetivos	35
Capítulo 2. Materiales y Métodos	37
1) Reproducción de las condiciones hidrotermales	37
1.1. Reactor	37
1.2. Preparación de los reactivos	37
1.3. Condiciones experimentales	40
2) Análisis de los productos	42
2.1. Extracción de la muestra	42
2.2. Análisis cualitativo	42
2.3. Análisis cuantitativo	44
Capítulo 3. Resultados	47
1) Productos sin mineral (pirita)	47
2) Productos con mineral (pirita)	49
2.1. Producción bajo diferentes temperaturas	50
2.2. Producción bajo diferentes estados de oxidación	55
Capítulo 4. Discusión	59
1) Fluido hidrotermal sin mineral	59
2) Fluido hidrotermal con mineral (pirita)	60
2.1. Producción de hidrocarburos, tioles y compuestos oxigenados	60
2.2. Efecto de la temperatura	60

2.3 Mecanismos de síntesis	61
2.3.1. Mecanismo Fisher-Tropsch	61
2.3.2. Compuestos intermediarios	62
2.3.3. Ácidos carboxílicos	63
2.3.4. Compuestos oxigenados	63
2.3.5. Alquenos, alcanos y aromáticos	63
2.3.6. Tioles	64
3) Efecto del estado de oxidación	64
3.1. Alcanos y alquenos	65
3.2. Tioles	66
4) Síntesis abiótica de hidrocarburos	66
5) Hidrocarburos en Europa	67
7.1. Temperatura	67
7.2. Presión	67
6) Hidrocarburos como fuente de energía	68
6.1. Oxidación de hidrocarburos, oxígeno como aceptor de electrones	70
6.2. Oxidación de hidrocarburos, sulfato como aceptor de electrones	72
6.3. Reducción de hidrocarburos	73
7) Biosfera en Europa	76
7.1. Cálculo de biomasa	76
7.2. Comparación Tierra-Europa	77
Conclusiones	80
Capítulo 5. Perspectivas	81
1) Experimentos futuros	81
2) Exploración Europa	81
3) Otros sistemas planetarios	82
4) Origen de la vida en Europa	82
Apéndices	85
A) Mareas gravitacionales	85
B) Efecto reductor de los minerales hidrotermales	86
C) Análisis de la pirita	88
D) Limpieza del material y equipo	89
E) Espectros de masas de los productos	90
F) Bioenergética	97
Glosario	99
Bibliografía	101

Resumen

La bioquímica de los seres vivos indica que la vida en la Tierra está basada en el agua. Las evidencias geofísicas aportadas por la misión *Galileo* sobre el campo magnético de Europa, luna de Júpiter, indican que es posible que esta luna mantenga un océano de agua líquida debajo de una corteza de hielo. La combinación de las dos ideas anteriores ha motivado la exploración de la idea de un océano europeo habitado y su evaluación comenzó con el estudio de los ambientes terrestres análogos a Europa capaces de sostener una biosfera. Un ejemplo son las ventilas hidrotermales generadas en las regiones de la corteza oceánica donde el magma se acerca al fondo marino y activa corrientes convectivas de agua marina.

Se espera que el manto de Europa sea diferente al de la Tierra. Sin embargo, todas las aproximaciones experimentales sobre los ambientes hidrotermales han sido enfocados a la Tierra, justificando el desarrollo de un estudio experimental que recreara un ambiente hidrotermal que considerara los componentes gaseoso, líquido y mineral hipotéticos para Europa. Lo anterior representa la primera parte del presente trabajo y las condiciones hidrotermales fueron recreadas en un reactor *Parr* de altas presiones y temperaturas. Los productos gaseosos se separaron y analizaron en cromatógrafo de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas. Los productos generados por este sistema fueron compuestos de los grupos alcanos y alquenos de cadena corta (≤ 7 carbonos), además: alcoholes, aldehídos, éteres, cetonas, tioles y compuestos aromáticos.

La segunda etapa del trabajo consistió en evaluar la potencialidad de los productos principales para sostener una biosfera en Europa. Se calculó la energía libre aportada por los hidrocarburos vía metanogénesis (el metabolismo de menor energía) y se estimó su fijación en biomasa, resultando 5×10^7 g anuales. Como parámetro biológico de esta fijación, se utilizó el aprovechamiento energético de bacterias anaeróbicas. Se comparó lo anterior con otras vías de degradación de hidrocarburos (aeróbicas y anaeróbicas) y con la biomasa existente en ambientes postulados previamente como análogos para el océano de Europa.

Prefacio

Vida en otros mundos, antecedentes históricos

El debate de la vida extraterrestre comenzó como parte de las visiones cosmológicas, si se toma en cuenta a la cosmología con su significado más amplio. La idea de que la vida puede existir más allá de la Tierra tiene un registro reconocible hacia los siglos IV y V a. de C. en el contexto del antiguo atomismo construido por Leucipo, Demócrito y Epicuro, en donde se desarrolló el concepto de *otros mundos*. Epicuro habla de un número infinito de mundos resultantes de un infinito número de átomos. El "mundo" de Epicuro correspondía a la palabra griega *cosmos*, que significa un sistema ordenado, opuesto a caos. Remarcaba la idea de que tales mundos son infinitamente numerosos y que existen completamente y más allá de los sentidos, pero no del razonamiento humano. De acuerdo al sistema atomista, el infinito número de átomos no puede pertenecer a nuestro mundo finito. Debido a que nuestro mundo fue creado por la colisión azarosa de átomos por un proceso enteramente natural, los otros mundos debieron haberse creado por un proceso equivalente. El poeta romano Lucrecio cuya obra *De rerum natura* (De la naturaleza de las cosas) apoyaba las ideas de Epicuro; deben existir otros mundos: "...debido a que existe un espacio ilimitado en todas direcciones y debido a que los gérmenes son innumerables en número e incomprensiblemente están dispersándose en conjunto en varios sentidos con movimientos perpetuos". Lucrecio agrega: "nada es único en el mundo, incluyendo el mundo en sí, contando con abundante materia, sin causas ocultas" (Dick, 1998).

Joshua Ledenberg en su artículo de 1960 *Exobiology: Approaches to life beyond the Earth* expone que la ideas anteriores se plantean como problemas científicos después de la generalización de los principios de movimiento para la Tierra hacia los cuerpos celestes¹. Mientras que según Dick (1996), los adelantos fundamentales que fomentaron el estudio científico de la vida en otros mundos fueron: la publicación de la teoría de Darwin sobre el origen de las especies en 1859 y el desarrollo de una nueva técnica de espectroscopia aplicada a astronomía de principios de 1960. Aunque estas aportaciones no fueron vinculadas inmediatamente con la búsqueda de vida, sí representan los antecedentes de esta idea. Al principio la búsqueda se centró en Marte. Un ejemplo de esta etapa de

¹ Uno de los precursores del sistema heliocéntrico de Copérnico fue Nicolás de Cusa, a quien también se le recuerda por sus predicciones sobre la personalidad de los habitantes del Sol, intelectuales y espirituales y de la Luna, lunáticos. También reconocía que no podemos saber mucho acerca de los habitantes de otras estrellas, era de esperarse que estuvieran habitados debido a que el material que compone a las estrellas (de naturaleza ígnea) es similar al del Sol. Estas concepciones resultaron de sus reflexiones sobre el tema "La pluralidad de los mundos", ampliamente discutido durante la Edad Media (Duhem, 1985).

investigación es el trabajo realizado por Lowell². Con el desarrollo de técnicas observacionales como la fotografía y la espectroscopia se amplió el conocimiento de las condiciones relevantes para la búsqueda de vida en otros planetas, ya que fue posible aproximar la composición química y las propiedades físicas de los ambientes planetarios. Esta línea alcanzó uno de sus principales momentos en 1976 con las misiones *Viking*. Los experimentos de Miller sobre origen de la vida y luego los de Ponamperuma con un contexto planetario generaron la segunda aproximación al fenómeno de vida extraterrestre: los estudios experimentales (Dick, 1996).

Vida en Europa, antecedentes históricos

La aparición de Europa en el contexto de vida extraterrestre está vinculado con el desarrollo de la postura de un océano de agua. Europa fue descubierta por Galileo Galilei el 7 de enero de 1610³. Además de las características de la órbita de Europa, la mayoría de lo descubierto acerca de ella surgió con el desarrollo de las técnicas espectroscópicas que ayudaron a determinar su composición. Con estas técnicas surgen trabajos como los de Kuiper de 1957, en donde se sugiere que Europa tiene una superficie compuesta de hielo de agua. A principios de 1970 se estudió la composición de la superficie de Europa con técnicas de ocultamiento de estrellas y entre los satélites. Estos estudios confirmaron una corteza* compuesta principalmente de agua (Morrison & Cruishank, 1974). Una vez confirmada la existencia de agua en la corteza de Europa se planteó el problema de determinar su estado térmico. Para la década de 1970 se modeló la evolución del estado térmico de los satélites galileanos (Morrison, 1982) y los primeros modelos enfocados a Europa son los de Lewis (1971a y 1971b) que predecían la presencia de un océano de agua cubierto por una gruesa capa de hielo en este satélite. En 1973, la misión *Pioneer 10* logró determinar la masa de Europa, dato indispensable para determinar su densidad y composición. En 1979, la misión *Voyager 2* entró en la órbita de Júpiter aportando imágenes de la superficie de Europa donde se aprecia una superficie joven y una geología que indicaba una intensa actividad dominada por efectos tectónicos (Morrison, 1982). En 1995, la misión espacial *Galileo* entró en la órbita de Júpiter y sobre Europa realizó estudios del campo magnético, espectroscopia de la superficie, gravimetría e imágenes de elevada resolución (hasta

² Los exhaustivos reportes de las observaciones de Lowell y Schiaparelli con telescopio realizados desde 1877 despertaron el interés en Marte y fue principalmente la interpretación de canales lo que generó la idea de un Marte habitado por seres inteligentes (Dick, 1998).

³ Galileo la había bautizado como Medicea II en honor a Cosme II de Medicis, su mecenas y publicó su descubrimiento en *Sidereus Nuncius*. El nombre de Europa se debe a Simon Mayer, aconsejado por Johannes Kepler. Simón Mayer aseguraba que él había observado el sistema joviano desde diciembre de 1609 y en 1614 acusó a Galileo de plagio, pero su autoría no pudo ser probada (Pannekoek, 1989).

* El símbolo: * indica que el término se incluyó en el glosario.

200 veces mayor que la del *Voyager 2*) que en conjunto reforzaron la idea de la presencia de un océano en Europa (Stevenson, 2000). Esta idea se ha fortalecido a partir de las observaciones y experimentos realizados por la misión Galileo a partir de su llegada al sistema joviano en 1995.

La revista *Star and Sky* en su número de enero de 1980 publica un artículo de Richard C. Hoagland⁴, donde se plantea que podría mantenerse la vida en la luna Europa. Hoagland apoya su idea en la posible presencia de un océano combinada con el descubrimiento de las ventilas hidrotermales en la región de las Galápagos en el Océano Pacífico y en su artículo cita un artículo de noviembre de 1979 de la revista *National Geographic* donde describen a los ambientes hidrotermales como ecosistemas independientes de la luz como fuente de energía.

La estrecha relación agua-vida aparece hasta estos momentos y se relacionaría con revisiones como la de Stillingner (1980) "Water Revisited". Fue hasta este momento cuando se presenta su habitabilidad potencial a pesar de estar confirmada la corteza de agua previamente. Por ejemplo, en 1960 Europa aún no se consideraba habitable ya que en ese año Lederberg evaluaba la habitabilidad de los cuerpos Marte, Mercurio, la Luna y Venus. Asimismo, el libro *Intelligent Life in the Universe* de Shklovskii y Sagan, editado desde 1966 y considerado hasta la década pasada como la revisión más amplia sobre el tema de vida extraterrestre (Dick, 1996), en su edición de 1966 está ausente la relación agua-vida.

La idea de una Europa poblada se generó teniendo como contexto, además del agua los siguientes descubrimientos:

- El descubrimiento de una amplia diversidad de microorganismos de ambientes "extremos" en temperatura, desecación, presión, pH, salinidad y otras condiciones son nombrados como extremófilos por Macelroy en 1974 (Rothschild & Mancinelli, 2001).
- Las ventilas hidrotermales terrestres como ecosistemas con una fuente de energía independiente de la luz solar descubiertas en 1979 (Corliss *et al*, 1979).
- El descubrimiento de un lago subglaciar, el Lago Vostok, con agua líquida debajo de 400 m de hielo. Ubicado con técnicas de radar en la Antártica en 1973 (Siegert *et al*, 2001).

⁴ Arthur C. Clark tomó la idea de este artículo para desarrollar su novela *2010 Odyssey Two* publicada en 1982. Richard Hoagland fue el primero en impulsar la idea de enviar un mensaje grabado en el *Pioneer 10* y recientemente se adhirió al grupo de personas interesadas en demostrar un origen extraterrestre para la "Cara de Marte" (Drake & Sobel, 1992).

Reynolds y colaboradores se apoyarían en lo anterior para su artículo de la revista *Icarus* publicado en 1983 en el que desarrollarían ampliamente la idea de Hoagland después de plantear lo siguiente: "...dados los indicios de *agua* en Europa y la afinidad de los seres vivos por los ambientes acuosos, es apropiado estudiar su habitabilidad...".

El trabajo de Reynolds y colaboradores es el antecedente inmediato del presente estudio; siguiendo esta línea, el capítulo 1 hace una recopilación de las evidencias que apuntan a considerar la potencialidad de Europa para sostener vida, especialmente en ambientes hidrotermales.

En el capítulo 2 se describe la recreación experimental de los ambientes hidrotermales, además de los métodos para separar, identificar y cuantificar los productos.

Los productos identificados se exponen en el capítulo 3 y se describen sus rendimientos en función de las condiciones experimentales.

En la primera parte del capítulo 4 se argumenta el posible origen de los productos encontrados y en la segunda parte se describe una estimación de la energía aprovechable biológicamente en el sistema, proponiéndose al ambiente hidrotermal como un probable nicho ecológico en Europa. Se sugieren algunos organismos como modelos biológicos debido a su capacidad de utilizar la degradación de hidrocarburos como fuente de energía y se incluye una comparación de la energía disponible en Europa, transformada en biomasa, con la presente en ambientes análogos de la Tierra.

Algunas de las repercusiones generales del presente trabajo sobre otras áreas de estudio se indican en el capítulo 5, todas ellas en el contexto de vida en otros mundos.

1. Introducción

1 Vida en la Tierra

El criterio de búsqueda de vida fuera de la Tierra se basa en una simplificación de los factores considerados determinantes de la existencia de vida en nuestro planeta: presencia de elementos biogénicos, agua líquida y mecanismos de obtención de energía. La tabla 1.1 presenta un resumen diagnóstico para el Sistema Solar sobre estas tres condiciones.

Tabla 1.1. Requisitos ecológicos para la vida (McKay & Davis, 1999).

Requisito	Presencia en el Sistema Solar
Agua líquida	<i>Rara</i> Con certeza solo en la Tierra Posiblemente en Europa
C, N, P, S y otros elementos biogénicos	<i>Comunes</i> Ejemplo CO ₂ y CH ₄
Energía Luminosa Química	<i>Suficiente</i> La fotosíntesis se sostendría en regiones con niveles de luz hasta ~100 UA del Sol. Existen mecanismos que generan desequilibrios que mantienen reacciones como: $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

1.1. Propiedades generales de los elementos biogénicos

La composición de los seres vivos refleja una selección no por abundancia sino por eficiencia (ver tabla 1.2), los elementos más abundantes en los seres vivos son el oxígeno y el carbono (masa) seguidos por el hidrógeno, mientras que en el Universo es este último el predominante. Previamente se ha propuesto que la vida podría basarse en el silicio por su capacidad de formar enlaces Si-Si pero éstos son más débiles que los C-C, además el oxígeno combinado con el silicio (SiO₄) es poco reactivo (Aveledo-Vázquez & Guerrero-Escalante, 1999). Aparentemente, al comparar la abundancia del silicio con la del carbono en la corteza terrestre (tabla 1.2), el silicio ha estado disponible para los sistemas vivos y ha sido descartado al seleccionarse al carbono por versatilidad para formar compuestos.

Los elementos carbono, oxígeno y nitrógeno, a diferencia del silicio, tienen la habilidad de formar dobles y triples enlaces, permitiéndoles formar una gran diversidad y complejidad de moléculas (Jakosky, 1998). Que al organizarse en moléculas orgánicas permite a los seres vivos captar energía ya que los dobles y triples enlaces se relacionan con la captura y deslocalización de la energía electromagnética, además, algunos compuestos orgánicos, son altamente polares

así que pueden capturar energía de resonancia* y ceder esta energía química durante la producción de nuevos compuestos, actuando como catalizadores (Pace, 2001). Este efecto de energía de resonancia* se encuentra entre el oxígeno y fósforo en el enlace fosfoanhidro del ATP (Voet & Voet, 1995).

Tabla 1.2. Comparación de la abundancia de los elementos entre el Universo, la litósfera y los seres vivos (McKay & Davis, 1999).

Abundancias elementales por masa (%)					
El Universo		Corteza* de la Tierra		Seres vivos	
				Humanos	Bacterias
H	70.7	O	46.6	O	64
He	27.4	Si	27.7	C	19
O	0.958	Al	8.13	H	9
C	0.304	Fe	5.00	N	5
Ne	0.174	Ca	3.63	Ca	1.5
Fe	0.126	Na	2.83	P	0.8
N	0.110	K	2.59	S	0.6
Si	0.0706	Mg	2.09	K	0.3
Mg	0.0656	Ti	0.44	Na	0.15
S	0.0414	H	0.14	Cl	0.15
					Cl
					0.12

1.2. Propiedades generales del agua

Se ha valorado crítico el que las moléculas orgánicas se encuentren en condiciones acuosas. La polaridad característica del agua se relaciona con la propiedad de formar puentes de hidrógeno. Los puentes de hidrógeno influyen en las interacciones de una amplia diversidad de biomoléculas, por ejemplo en el plegamiento de las proteínas y en la estabilidad de la doble hélice (Voet & Voet, 1995). El agua se encuentra entre las moléculas resultantes al combinar a los dos elementos químicos reactivos más abundantes del Universo (tabla 1.2), lo anterior define al agua como el disolvente más abundante en el Sistema Solar y en general en el Universo (Aveledo-Vázquez & Guerrero-Escalante, 1999). Su abundancia implica ventajas y su selección se relaciona con sus propiedades físicas y químicas. Además del agua, el HF y el NH₃ son capaces de puentes de hidrógeno. Debido a que el HF puede donar solo un hidrógeno, forma estructuras planas, es decir no forma polígonos, así que sus interacciones como solvente serían simples. Aunque el NH₃ puede donar tres hidrógenos para establecer ésta estructura, requiere la presencia de seis moléculas vecinas que estabilicen los enlaces en su longitud óptima, debilitando los puentes de hidrógeno y determinando que sean más débiles, por lo que el amoníaco se encuentra en fase líquida en un intervalo estrecho de temperatura (ver tabla 1.2) (Stillinger, 1980). La polarización de los compuestos orgánicos contribuye a la especificidad de las interacciones intermoleculares por la

atracción o repulsión de algunas regiones en un medio acuoso (Pace, 2001; Gerstein, 1998). El agua es líquida en un amplio intervalo de temperatura (ver tabla 1.3) y este intervalo se amplía cuando hay sales disueltas en ella o al someterse a presiones mayores que la atmosférica. Además del agua, el etano tiene un intervalo amplio de temperatura en el que puede presentarse en estado líquido (ver tabla 1.2), sin embargo, la polaridad del etano es menor a la del agua, lo que determina que sea un solvente menos efectivo para compuestos polares. Aunque comparte varias de sus propiedades físicas con otros solventes, la peculiaridad del agua se debe a que éstas ocurren en una sola sustancia. El agua tiene un punto de fusión que es cercano al punto superior de estabilidad de las moléculas orgánicas, esto se relaciona estrechamente con el límite de temperatura para la vida, encontrado cerca de los 100°C (Jakosky, 1998).

Tabla 1.3. Puntos de fusión y ebullición para diferentes líquidos que podrían ser medios líquidos para la vida (Jakosky, 1998).

Líquido	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Intervalo de temperatura en el que se le encuentra líquido (°C)
Agua (H ₂ O)	0	100	100
Amoniaco (NH ₃)	-78	-33	45
Metano (CH ₄)	-182	-164	18
Etano (C ₂ H ₆)	-183	-89	94
Etanol (C ₂ H ₅ OH) ^{a)}	-94	65	159

^{a)} (Goldsmith & Owen, 1980).

La tundra y el desierto son regiones caracterizadas por su reducida disponibilidad de agua líquida, esto determina que sean las regiones con menor producción anual de biomasa* fotosintética o biomasa primaria (5.8×10^{14} g/año) incluyendo en la comparación las regiones oceánicas, mientras que en las selvas tropicales la producción es de 1.78×10^{16} g/año (Field *et al*, 1998). Esta situación manifiesta la importancia del agua líquida en la distribución de la vida.

1.3. Mecanismos generales de obtención de energía

La vida, como la conocemos, construye moléculas complejas desde moléculas más simples. Son estas estructuras junto con sus mecanismos de ensamblaje e interacciones lo que caracteriza a la vida. Existen, en general, dos tipos de organismos autótrofos*, es decir, organismos con mecanismos que dependen de fuentes de energía abióticas:

a) *Quimioautotrofia**: Depende de ambientes geotérmicamente activos donde se generan compuestos con una gran diferencia en los estados de oxidación-reducción con respecto a los compuestos de los alrededores. Estas condiciones de desequilibrio químico son aprovechadas por los organismos quienes

aprovechan reacciones termodinámicamente favorables (liberan energía) y al acoplarlas a otras reacciones.

b) *Fotoautotrofia*: Requiere ambientes iluminados y los fotones son capturados en moléculas orgánicas con dobles y triples enlaces. La energía liberada se acopla a otras reacciones de óxido-reducción (Pace, 2001).

La biosfera* autótrofa de la Tierra se caracteriza por aprovechar el estado de desequilibrio termodinámico sostenido por un cuerpo emisor como el Sol o el manto de la Tierra y será capaz de aprovechar la energía del sistema mientras se mantenga un estado análogo al que de un cuerpo caliente que contacta a un cuerpo frío: con un enfriamiento del cuerpo caliente a su máxima tasa posible (Matsuno & Swenson, 1999).

2 Europa

2.1. Evidencias de elementos biogénicos

2.1.1. Detección de elementos biogénicos

La presencia de compuestos orgánicos en la superficie de Europa se ha postulado desde la comparación espectroscópica de su superficie con Ganímedes y Calisto. En estos últimos satélites existe la confirmación de compuestos orgánicos con los grupos: C-H y C≡N pero no se han confirmado en Europa (Chyba & Phillips, 2001). Levy y colaboradores (2000) suponen que al existir HCN en los cometas es probable que esta molécula se encuentre en la superficie de Europa después de un impacto cometario. Además, han propuesto que es plausible que en su corteza ocurra la polimerización del HCN y proponen que algunos de los rasgos espectroscópicos de Ganímedes y Calisto postulados como polímeros orgánicos o *tholins* son en realidad polímeros del HCN (por las similitudes en sus propiedades ópticas) y que podrían estar presentes en Europa. Sin embargo, este tipo de moléculas orgánicas no ha sido confirmado en Europa. Los estudios espectroscópicos que han propuesto la presencia de compuestos orgánicos en Europa son los de Johnson y colaboradores (1998) y Carlson y colaboradores (1999) quienes sugieren la presencia de los compuestos: CO₂, CO, CH₄ y NH₃. Además se ha confirmado la presencia de sales orgánicas hidratadas (Kargel, 1998).

2.1.2. Estimación de elementos biogénicos

a) Contribución de la nebulosa joviana

Los satélites de Júpiter según sus órbitas, se clasifican en dos grupos:

- 1) *Regulares* con órbitas cercanas a la circular, análogas a las de los planetas en el Sistema Solar.

2) *Irregulares* con órbitas más excéntricas.

Los satélites galileanos: *Io*, *Europa*, *Ganímedes* y *Calisto* se clasifican como regulares. Se encuentran muy cerca de Júpiter y probablemente se formaron desde una nebulosa planetaria primordial, proceso equivalente al de la formación de los planetas en una nebulosa solar primordial. La variación sistemática de la densidad y la distancia respecto a Júpiter de los satélites Galileanos (ver tabla 1.4), revela un gradiente de condensación relacionado con la estabilidad de los componentes, según la distancia y temperatura dentro de la nebulosa joviana primordial (Mursky, 1996).

Tabla 1.4. Densidad y Distancia de los satélites galileanos a Júpiter.

Satélite	Densidad ^a (g/cm ³)	Radio orbital ^b (km)
<i>Io</i>	3.55	422 x 10 ³
<i>Europa</i>	3.01	671 x 10 ³
<i>Ganímedes</i>	1.93	1,070 x 10 ³
<i>Calisto</i>	1.83	1,880 x 10 ³

^{a)} (Mursky, 1996)

^{b)} (Pollack & Fanale, 1982)

Los análisis de los meteoritos indican que los meteoritos condriticos (clasificación en la tabla 1.5) han sufrido los menores eventos de fusión y deformación entre las rocas de los planetas hasta ahora analizadas (Bunch & Chang, 1980). Se ha asumido que dentro de los condriticos, los meteoritos carbonáceos* tienen una composición que sería muy similar a la composición de la nebulosa solar (eliminando la porción de hidrógeno y otros gases volátiles) porque están indiferenciados y varias técnicas de datación ubican su origen hace ~4.6 x 10⁹ años (Christiansen & Hamlin, 1995).

Tabla 1.5. Clasificación de los meteoritos (Mursky, 1996).

Tipo de meteorito	Abundancia de silicatos (%)	Abundancia de hierro-níquel (%)	Minerales principales
Rocosos			Silicatos no diferenciados
<i>Condritas</i>			<i>Olivino, piroxeno, plagioclasa</i>
Carbonáceos			Carbono, ricos en volátiles
Ordinarios			--
Enstatite	85-90	10-15	--
<i>Acondritas</i>			Silicatos diferenciados
Pobres en Calcio			--
Ricas en Calcio			--
Rocosos-Férreos	50	50	Silicatos, hierro y níquel
Férreos	0	100	Hierro y níquel

Si comparamos las densidades de los meteoritos carbonáceos* con las densidades de los satélites galileanos (ver tabla 1.6) encontraremos una relación de proporcionalidad en sus densidades. Se han detectado meteoritos estrechamente relacionados a los carbonáceos en el cinturón de asteroides en la región cercana a la órbita de Júpiter (Bunch & Chang, 1980). Por lo anterior se esperaría que la composición de los meteoritos carbonáceos sea similar a la del material que originó a los satélites galileanos (Mueller & McKinnon, 1988). Esto permite suponer la porción de carbono disponible en Europa (ver tabla 1.6). La materia orgánica presente se distribuye entre diferentes tipos de compuestos, para el meteorito Murchison la parte de carbono soluble en agua (carbonatos y compuestos con carbono) correspondería a 500 ppm. Si esta fracción de carbono se concentra en la parte líquida de Europa (90% del agua total) resultarían 1.2×10^{24} g de compuestos carbonatados, de los cuales 2.4×10^{22} g son solubles en agua. Bajo el razonamiento anterior Oró y coautores (1992) calcularon la presencia de otros elementos biogénicos (P, N y S) con los datos del meteorito Orgueil-I y se presentan en la tabla 1.7.

Tabla 1.6. Comparación de densidades promedio entre los satélites galileanos y los meteoritos tipo carbonáceos condriticos (CC).

Densidad del meteorito carbonáceo ^a (g/cm ³)	Cantidad de carbono ^a (%)	Cantidad de agua ^a (%)	Cantidad de azufre ^a (%)	Densidad del satélite ^b (g/cm ³)
CCI 3.5	0.46	0.99	6.20	Io 3.55
CCII ^c 2.5 - 2.9	2.46	13.35	3.25	Europa 3.01
CCIII 2.0	3.54	20.08	6.20	Ganímedes 1.93

^{a)} (Mason, 1963), ^{b)} (Oró *et al*, 1992) y ^{c)} CCII, en inglés CM2.

El porcentaje (peso) representa el promedio entre diferentes muestras de meteoritos.

b) Contribución cometaria

Los cometas contienen aproximadamente un 10% de su masa en forma de compuestos orgánicos, valor superior al reportado para los tres tipos de meteoritos carbonáceos* (Varnes & Jakosky, 1999). La influencia gravitacional de Júpiter genera un flujo de impactos elevado para sus satélites cercanos (Morrison, 1982). Se calcula que más del 90% de los cráteres de la superficie de Europa son originados por impactos de familias de cometas jovianos (Pierazzo & Chyba, 2000) y que los compuestos orgánicos representan aproximadamente un 10% de la masa de los cometas (Varnes & Jakosky, 1999). Lo anterior conduce a una contribución de material orgánico promedio de 10^8 g/año (Varnes & Jakosky, 1999). La sobrevivencia del material orgánico después de un impacto cometario depende principalmente del ángulo de impacto, masa del cometa, masa de Europa, velocidad de escape, velocidad del cometa y tipo de aminoácido. Pierazzo y Chyba consideraron estos factores en un modelo y predijeron la degradación de aminoácidos después del impacto de un cometa de velocidad y tamaño medios. El porcentaje de sobrevivencia al impacto está entre 0.0005 y 3.147%. Examinando el

primer porcentaje, estiman 10^{15} g de carbono por contribución cometaria a lo largo de la vida de Europa (Chyba & Phillips, 2002).

2.1.3. Comparación con la Tierra

Según los modelos de agregación* del Sistema Solar, la contribución de material orgánico a la Tierra es menor en proporción a su masa, que en los cuerpos de la región de planetas gaseosos. El carbono aportado a la Tierra por meteoritos carbonáceos y cometas comparado con el de las regiones de Júpiter, Saturno y Urano es tres órdenes de magnitud menor, debido a las elevadas temperaturas que alcanzó la región del Sistema Solar en la que se formó la Tierra (McKay, 1991). Por lo anterior, el material orgánico no sería un factor restrictivo para la vida en Europa (ver tabla 1.7) ya que desde las estimaciones de Oró y colaboradores (1992) sobre el contenido de material orgánico disuelto en el océano de Europa, éste se encontraría en mayor abundancia al compararse con el presente en la Tierra (ver tabla 1.7). Se concluye lo anterior aún considerando para la Tierra el material de continentes y océanos y descartando el material orgánico presente en la biomasa* (ver tabla 1.7). Al tomar en cuenta la contribución cometaria de material orgánico a lo largo de la vida de Europa calculada por Chyba y Phillips (2002), se suman 10^{15} g a la estimación de Oró y colaboradores de 10^{24} g. Una masa de carbono de 10^{24} g a la estimación de Oró y colaboradores de 10^{24} g. Una masa de carbono de 10^{24} g de carbono es superior al presente en los océanos de la Tierra $\sim 3.7 \times 10^{19}$ g (Reimann & Caritat, 1998). El carbono de fuentes exógenas es aproximadamente 0.1% del presente en toda la biomasa terrestre (Chyba & Phillips, 2002).

Tabla 1.7. Contenido de elementos biogénicos en Europa y la Tierra.

Elemento	Europa fuentes internas ^a (g)	Europa fuentes exógenas ^b (g)	Tierra corteza ^c (g)
C	1.2×10^{24}	10^{15}	4.7×10^{22}
N	4.9×10^{21}		1.42×10^{21}
P	1.3×10^{22}		1.79×10^{22}
S	1.6×10^{24}		1.64×10^{22}

^a) Elementos biogénicos presentes desde los primeros momentos de la formación de Europa (Oró *et al*, 1992).

^b) Aminoácidos por contribución cometaria (Chyba & Phillips, 2002).

^c) Masa total de ese elemento en la corteza continental y en los océanos de la Tierra, incluyendo la fracción no soluble (Reimann & Caritat, 1998).

2.2. Evidencias de agua

2.2.1. Detección de agua

Europa presenta el máximo albedo dentro de los satélites galileanos, con un valor promedio de 0.7. Dentro del Sistema Solar es superado solo por Encelado y Tritón. Este albedo junto con las observaciones espectroscópicas desde la Tierra en la región de 1 a 5 μm en el infrarrojo cercano confirmaron que la superficie de Europa

está compuesta de agua (Clark *et al*, 1983). El agua en la capa más exterior de Europa indica que existió una diferenciación del material original ya que la densidad promedio del satélite (ver tabla 1.8) es superior a la densidad del agua (Morrison & Cruishank, 1974). Se calcula que el agua tiene una dominancia promedio de 85% en peso de la superficie (McCord *et al*, 1998). Los datos del espectrómetro de Galileo NIMS (Espectrómetro de Mapeo en el Infrarrojo Cercano) reportan la presencia de las bandas de absorción correspondientes al H₂O₂ y O₂, compuestos resultantes de reacciones de fotólisis del agua debido al bombardeo de partículas energéticas en la superficie provenientes de la magnetósfera de Júpiter (Carlson *et al*, 1999).

Tabla 1.8. Propiedades planetarias de Europa comparadas con la Tierra (Waldie, 1999).

Propiedad	Europa	Tierra
Gravedad Superficial	123.3 cm/s ²	980 cm/s ²
Distancia a Júpiter	670,900 km	----
Periodo Orbital	3.55 días	365.26 días
Distancia al Sol	5.203 UA*	1 UA*
Diámetro	3,138 km	12,756 km
Densidad	3.01 g/cm ³	5.52 g/cm ³
Velocidad de escape	2.02 km/s	11.2 km/s
Temperatura superficial	110 K	288 K
Composición de la superficie	Hielo de agua	Basalto y agua
Masa	4.87 x 10 ²⁴ kg ^a	5.97 x 10 ²⁷ kg
% agua	6-10% de la masa total	----
Salinidad	300-500 ppm ^b	270 ppm (Mar Muerto) 34.69 ppm (promedio océano)

^{a)} masa comparable a la de la Luna: 73.4 x 10²⁵ kg (Showman & Malhotra, 1999)

^{b)} ppm partes por mil.

2.2.2. Evidencias de agua líquida

a) Evidencias teóricas

Los tipos de energía liberada a través de calor a los que se ha expuesto el material de Europa según Christiansen y Hamlin (1995) se clasifican en:

- 1) **Agregación***: Conversión de la energía cinética de los impactos en energía calorífica durante la fase de formación del satélite.
- 2) **Diferenciación**: Conversión de la energía potencial gravitacional de los fragmentos separándose y cayendo hacia el interior del cuerpo en energía calorífica.
- 3) **Calentamiento radiogénico**: Decaimiento radiactivo de isótopos inestables en el interior del planeta.
- 4) **Calentamiento por mareas gravitacionales**: Energía calorífica originada por la fricción de un cuerpo debido a su deformación.

Energía calorífica por agregación, diferenciación y radioisótopos

Los modelos teóricos de calentamiento aprecian estos tres tipos de fuentes de energía, de los que el más significativo para el estado del agua en Europa es el calor radiogénico (Schubert *et al*, 1983). La estimación de la proporción de radioisótopos en Europa supone una composición meteorítica carbonácea (ver tabla 1.9), $\leq 10\%$ de agua y 90% de silicatos. La relación agua:silicatos (en porcentaje en peso) varía dependiendo de la densidad considerada, siendo el mínimo para el agua de 6% (Consolmagno & Lewis, 1976). Un porcentaje mínimo de agua implica mayor energía calorífica por elementos radiogénicos al representar más silicatos. El perfil de temperaturas estimado con respecto al radio, predice una diferenciación completa del satélite en: núcleo (compuestos ferrosos), manto (silicatos) y corteza (agua). Lo anterior resultaría después de 5×10^8 años de la formación del satélite, hace aproximadamente 4.5×10^9 años, al final de la etapa de agregación* (Consolmagno & Lewis, 1978).

Tabla 1.9. Concentración de radioisótopos en Europa (Schubert *et al*, 1983).

Isótopo ^a	Concentración ordinaria en las condritas (ppm) ^b	Energía de decaimiento (10^5 W/kg)
U ²³⁸ U ²³⁵	0.012	9.75
Th ²³²	0.040	2.60
K ⁴⁰	840	3.52×10^{-4}

^a) El decaimiento de isótopos de vida corta como el Al²⁶ con una vida media de 7×10^5 años, contribuyeron a la generación de calor durante las fases tempranas del satélite, principalmente durante la etapa de agregación y diferenciación, pero para etapas recientes su contribución es despreciable (Schubert *et al*, 1983).

^b) ppm partes por millón.

Europa completó su diferenciación interna porque se estima que los cuerpos de un radio de ≥ 500 - 900 km logran diferenciarse. La formación de una capa de agua externa es confirmada por la dominancia del agua (porción volátil del material original) en la capa más externa de Europa de la que una parte podría estar en fase líquida (Consolmagno & Lewis, 1977 y Lewis, 1971b). El mantenimiento de un océano, propuesto inicialmente por Consolmagno y Lewis, tiene como única fuente de energía el calor radiogénico. El calor calculado por Consolmagno y Lewis⁵ corresponde a una tasa de disipación de energía de ~ 8 erg/cm²s, este valor se encuentra en el límite de las predicciones teóricas para un océano. Según Cassen y coautores con un flujo de calor de ~ 9 erg/cm² de existir un océano, éste se congelaría en $\geq 10^8$ años (Cassen *et al*, 1980).

⁵ Consolmagno y Lewis (1978) consideraron una mezcla eutéctica* de agua y amoníaco, su modelo también considera la pérdida de agua por sublimación en la superficie, representando una capa de 20 cm/cm² en 1×10^9 años.

Energía calorífica por mareas gravitacionales

La energía originada por mareas gravitacionales se genera cuando el campo gravitacional de Júpiter actúa con diferente intensidad a través del satélite. Esta diferencia se debe a la naturaleza intrínseca de la fuerza de atracción gravitacional: la región del satélite más próxima a Júpiter es atraída con una fuerza mayor que la región más alejada, lo que distorsiona la forma del satélite. Esta flexión del satélite se transforma en energía térmica y cesará cuando el movimiento del sistema Júpiter-Europa alcance dos estados: el movimiento de rotación y de traslación se sincronicen* y la órbita del satélite sea circular, es decir no-excéntrica (Squyres, 1989). Pero la excentricidad* de Europa tiene un valor de 0.0094 y es mantenida principalmente por la interacción gravitacional con Io y Ganímedes por el efecto de resonancia orbital* (Cassen *et al*, 1982).

De existir un océano debajo de la corteza*, la distorsión del satélite por mareas gravitacionales elevaría la superficie con cara hacia Júpiter ~30 m y esta deformación se presentaría una vez cada 3.55 días terrestres que es el periodo orbital de Europa (ver tabla 1.8) (Moore & Schubert, 2000). La tasa de disipación de energía por mareas se distribuye entre el núcleo (~16 erg/cm²s) y la corteza (~28 erg/cm²s) (Cassen *et al*, 1980). La energía total disipada se presenta en la tabla 1.10.

Tabla 1.10. Suma de las tasas de disipación del calor por mareas y calor radiogénico presentes en Europa (Squyres *et al*, 1983).

Fuente de calor	Energía calorífica superficial (erg/cm ² s)
Calentamiento radiogénico	8
Calentamiento por mareas	44
Total	52

Un valor total de 52 erg/cm²s implicaría el mantenimiento de una capa de agua líquida debajo de una corteza* de hielo de ~16 km. La incertidumbre en la constante de disipación del calor en el hielo ha generado tres modelos para la estructura de la capa exterior de agua de Europa (tabla 1.11). El valor de esta constante asignado para el *modelo 2* es consistente con el flujo de calor observado en Io y la Luna (Squyres *et al*, 1983). La presencia de un océano no es definitiva juzgando únicamente desde los modelos teóricos. La figura 1.1 representa los modelos de la tabla 1.11.

Tabla 1.11. Modelos del estado físico actual de la capa exterior de agua en Europa (Waldie, 1999).

Modelo 1

- Una delgada y fría capa de hielo conductor de pocos kilómetros de grosor a 100 K
- Una capa tibia de hielo convectivo a ~250 K de 100 a 130 km de ancho.
- Una capa muy delgada de agua líquida de pocos kilómetros.

Modelo 2

- Una capa delgada de hielo de 10-30 km ancho y una temperatura inferior a 100 K.
- Una capa de agua líquida a ~270 K de ~100 km de profundidad.

Modelo 3

Una mezcla de los anteriores modelos:

- Una delgada capa de hielo frío, rígido y conductor de metros a km de ancho
- Una delgada capa de hielo caliente y convectivo de 10 a 20 km de ancho
- Una capa de agua líquida de ~270 K de ~100 km de profundidad.

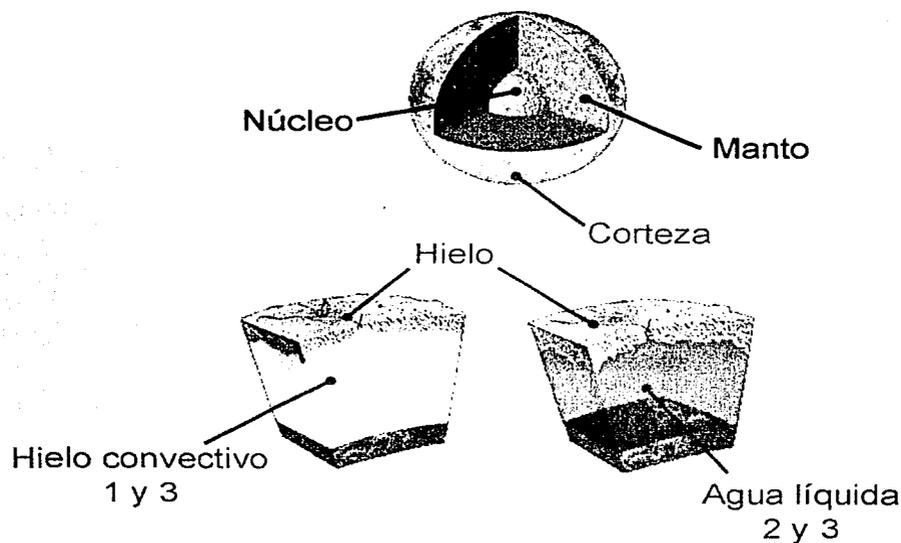


Figura 1.1. Representación de los modelos para el océano de Europa, el tercer modelo es una combinación de los modelos 1 y 2, presentados en la tabla 1.11 (Waldie, 1999).

Tasa de desaparición de cráteres

Europa, después de lo y la Tierra es el cuerpo conocido con menor número de cráteres sobre su superficie, esto se relaciona con la edad de su superficie. Shoemaker y Wolfe (1982) calcularon un tiempo de retención de cráteres de $\sim 10^8$ años, este valor se relaciona con la edad de la superficie. Pappalardo y coautores (1999a) compararon y el modelo anterior con modelos como el Zanhle y coautores (1998) con menores valores para la tasa de desaparición de cráteres (del orden de 10^6 años), optando por un valor medio y mencionan que una menor tasa de retención de cráteres implicaría que Europa presentó una capa exterior rígida de hielo flotando sobre material móvil. Sin embargo, ninguno de los diferentes valores propuestos para este parámetro aclara su estado actual.

Rasgos geológicos

Regiones caóticas: La tasa local para las regiones caóticas revelan una actividad más reciente. La región de Conamara, región caótica tipo, tiene una edad aproximada de 10^4 años (Collins, 2000). La estimación de una edad menor a 10^8 años para esta región implica para Carr y coautores (1998) que Europa continua activa, debido a la extensa área que ocupa, confirma la presencia de hielo "tibio" (230-240K) convectivo a pocos kilómetros de la superficie y que el agua debe estar presente en áreas extensas debajo de este hielo (Carr *et al*, 1998). De esta región existe un estudio de la distribución de los bloques no fundidos, basado en la observación de la rotación y traslación relativa de los bloques e indica que la distribución de los bloques se explicaría fácilmente con procesos de tectónica de placas (Greenberg *et al*, 1999 y Pappalardo *et al*, 1997). En las regiones caóticas se calcula un grosor del hielo rígido de ≥ 3 km (Pappalardo *et al*. 1999a).

Cráteres de impacto: Los cráteres de impactos son usualmente poco profundos, estas formaciones revelan que el hielo está sobrepuesto a un material poco viscoso, posiblemente hielo convectivo (Pappalardo *et al*, 1999a). Simulaciones numéricas de los impactos estiman un grosor de la capa de hielo de $\geq 3 - 4$ km (Turtle & Pierazzo, 2001) mientras que la comparación de las formas de los cráteres predice un grosor de $\geq 19 - 25$ km (Schenk, 2002).

Lentículas: Se trata de hundimientos circulares oscuros de $\sim 2 - 5$ km de radio. Interrumpen las regiones con crestas y predicen el ascenso de hielo tibio a través del hielo rígido, coincidiendo con los modelos 2 y 3 (ver tabla 1.11). El grosor del hielo estimado en estas regiones es de 2 a 8 km en el momento de su formación (Pappalardo *et al*, 1999a).

Regiones criovolcánicas: Existen regiones que parecen haber sido cubiertas por erupciones criovolcánicas, una especie de géiseres. El albedo* en estas regiones disminuye, indicando la presencia sales (sulfatos y carbonatos) además del hielo (Fagents *et al*, 2000). La explicación de estos rasgos implica la ruptura del hielo y el

(Fagents *et al*, 2000). La explicación de estos rasgos implica la ruptura del hielo y el escape de material con mayor salinidad y poca viscosidad, al menos localmente (Pappalardo *et al*, 1999a).

Bandas: Existen regiones separadas por material de menor albedo* que los alrededores y con bordes pronunciados. Las bandas tienen ≤ 4 km de ancho. Debido a la propuesta por fractura mecánica del hielo para las bandas, el hielo en esas regiones tendría un grosor de ≤ 4 km, pero este modelo no es concluyente respecto a un océano local o global (Pappalardo *et al*. 1999a).

Crestas: Crestas elevadas de pocos kilómetros de ancho que pueden llegar a tener cientos de kilómetros de largo. Europa está cubierta por crestas en la mayor parte de su superficie y la mayoría de ellas están superpuestas intrincadamente. Su patrón de distribución se ha relacionado con la distorsión de Europa por el efecto de mareas gravitacionales. Este efecto predice una elevación en la cara orientada hacia Júpiter de entre 10-30 metros ocasionando una fractura del hielo cada período orbital de Europa. La sucesión de aperturas implicaría la extrusión longitudinal de material, lo que coincide con los bordes paralelos observados característicamente en las crestas. Algunos modelos sobre la evolución de las crestas requieren 10^5 años para construir una cresta equivalente a las observadas. Un origen por ruptura implicaría un desacoplamiento mecánico de la corteza⁶ y un océano debajo que permitiría tal amplitud en la flexión del hielo⁷. El patrón global de las crestas parece ser consistente con una orientación de las rupturas generadas por la deformación del satélite debido a la fuerza de marea con Júpiter (Greenberg *et al*, 1998; Geissler *et al*, 1998; Schenk & McKinnon, 1989, y Shenk & McKinnon, 1996). Pero este modelo no implica un océano global, la formación de las crestas podría explicarse mediante heterogeneidades en el manto de silicatos que determinarían diferencias térmicas locales en la superficie generando procesos diapíricos o intrusiones criomagmáticas que fundirían el hielo de la corteza (Greeley *et al*, 1998).

c) Topografía

Las profundidades y elevaciones máximas en los rasgos geológicos de Europa son ~750 m y 200 – 300 m respectivamente. Los modelos que predicen las propiedades del material subsuperficial permiten la "flotación" de los bloques o secciones observados, pero no permiten distinguir entre los modelos presentados en la tabla 1.11 (Pappalardo *et al*, 1999a), es decir, no aclara si se trata de hielo convectivo o agua líquida.

⁶ Un desacoplamiento global generaría el efecto conocido como *rotación asincrónica* en el que la rotación de la corteza se "adelanta" al resto del satélite con una diferencia de 1/10,000 (Pappalardo *et al*, 1999b).

⁷ Una variante de las formaciones longitudinales son las crestas cicloidales. La orientación de estas crestas corresponde a los cambios en el estrés de la superficie por cambios en el periodo orbital. (Hoppa *et al*, 1999).

d) Evidencias espectroscópicas

Europa posee regiones oscuras con absorciones espectrales que no se deben a agua pura. Los espectros de reflexión en la región de 1 a 2.5 μm obtenidas por el NIMS se compararon con los espectros de laboratorio de algunos minerales. Algunos de los minerales que coinciden son carbonato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) análogo al mineral natrón y sulfato de sodio hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) análogo a la hexahidrita (con $x=6$) y la epsomita (con $x=7$). Estos rasgos espectrales aparecen en regiones de distorsión de estructuras previamente formadas como las bandas. Este tipo de minerales se forman con agua líquida y se ha propuesto que resultaron del ascenso de fluido a través de la corteza* sólida sublimado o evaporado inmediatamente (McCord *et al*, 1998 y Kargel, 1998). A nivel global se ha observado un menor albedo* en el hemisferio dirigido a Júpiter, considerado el más activo y localmente se han encontrado más sales hidratadas en las bandas y regiones caóticas (Showman & Malhotra, 1999). Lo anterior es congruente con eventos de intrusiones y extrusiones salinas criomagmáticas generadas por las mareas gravitacionales o por la interacción de las sales con el campo magnético* de Júpiter (Domingue & Verbiscer, 1997). Debido a la distribución global de estos rasgos, un origen criomagmático sería consistente con la presencia de material fluido también de distribución global (Fagents *et al*, 1998).

e) Evidencias del campo magnético

El campo magnético* de Júpiter consiste de una corriente de iones (desde 20 keV a 100 MeV) y electrones (20 – 700 keV) que barren la superficie de Europa con un flujo de $\sim 8 \times 10^{10}$ keV/cm²s (Cooper *et al*, 2001), mientras que el calor interno de Europa (radiogénico y por mareas) corresponde a 3.2×10^{12} keV/cm²s (de la tabla 1.10). El intenso bombardeo sobre la superficie del satélite se debe a que Europa no posee convección en la región interior del núcleo, esto le impide generar su propio campo magnético* y bloquear el campo magnético de Júpiter (Kivelson *et al*, 1997). Los cambios en el campo magnético de Júpiter repercuten en Europa, estas perturbaciones permiten detectar en su superficie las corrientes eléctricas inducidas debajo de la corteza* de hielo (figura 1.2a) (Kivelson *et al*, 2000). La apariencia del campo magnético de Europa permitió detectar una superficie conductora, la ausencia de un campo magnético propio es favorable para la determinación de un océano o superficie conductora si se compara con el observado en Ganímedes (figura 1.2b) quien presenta un dipolo magnético. El campo magnético de Ganímedes dificulta la detección de un océano (Neubauer, 1998). La explicación de la inducción de tal campo magnético en Europa implica la presencia de una capa conductora como el agua salada (Khurana *et al*, 1998). Como explicación alternativa se ha propuesto la presencia de hielo salado convectivo o grafito, pero los iones del hielo son relativamente inmóviles comparados con los iones del agua líquida y se desconocen materiales posibles en este ambiente capaces de generar tal respuesta y por otro lado, el grafito no se contempla en los modelos de formación y evolución de este satélite (Stevenson, 2000).

La detección de un campo magnético* que varía con el campo magnético de Júpiter (no intrínseco como el de Ganímedes) es la única evidencia experimental de la existencia de un océano actual en Europa (ver tabla 1.12).

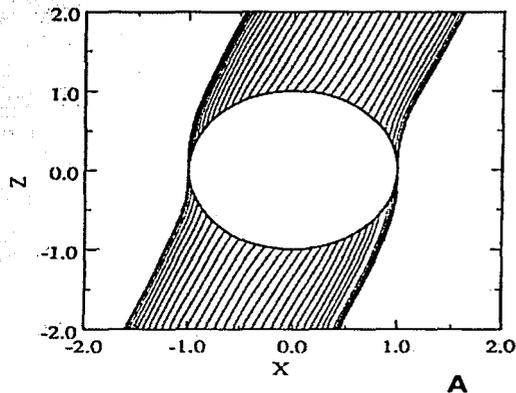


Figura 1.3a Campo magnético de Europa.

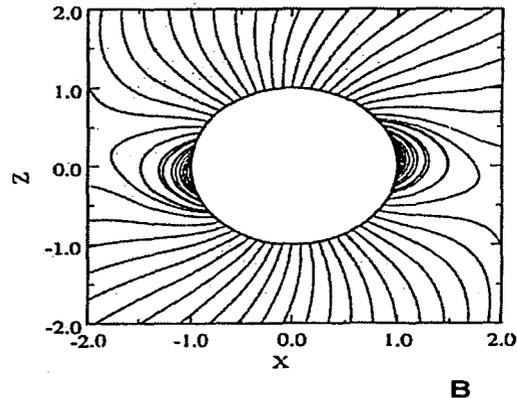


Figura 1.3b Campo magnético de Ganímedes. (Cooper *et al*, 2001)

f) Evidencias gravitacionales

Los modelos de Europa predicen una diferenciación en corteza*, manto y núcleo, en este orden, con una densidad creciente (Neubauer, 1998). El equipo de *Galileo* realizó experimentos en los que midió el campo gravitacional de Europa y encontró que el material está distribuido en capas y que la densidad crece hacia el centro. A partir de estos datos se calculó un grosor para la capa de agua de 80 a 200 km para lograr explicar la diferenciación encontrada entre el manto y el núcleo (Anderson *et al*, 1998). La baja resolución de los instrumentos no permitió distinguir diferencias entre las densidades del hielo y el agua, $\sim 1 \text{ g/cm}^3$ ambas menores a las del manto ($\leq 3.3 \text{ g/cm}^3$) y el núcleo ($\leq 8.0 \text{ g/cm}^3$) (Anderson *et al*, 1997).

2.2.3. Comparación entre las evidencias de agua líquida

La incertidumbre acerca de la reología* del hielo a muy bajas temperaturas, dificulta las predicciones sobre la actividad de la corteza* (con una edad de ≤ 10 millones de años). Sin embargo, los estudios acerca del efecto del campo magnético* sobre Europa predicen la existencia de un océano en el presente (Showman & Malhotra, 1999).

Tabla 1.12. Esquema general de las evidencias para la determinación de un océano o astenósfera* de agua en Europa (Stevenson, 2000).

Técnica	Implicaciones	Problemas
Modelo teórico Deformación por mareas y calor radiogénico.	Predice que el océano persistiría una vez formado	La reología* de los hielos no es suficientemente conocida, las predicciones son inciertas
Geología Observación de las deformaciones de la superficie	La presencia de un hielo delgado y bastante móvil sobre un océano es consistente con las deformaciones observadas.	Puede explicarse mediante un hielo muy delgado y quebradizo que flota sobre una capa de hielo tibio y convectivo fácilmente deformable.
Espectroscopía Sugiere depósitos de sal sobre la superficie	La sal pudo subir por sublimación desde una "erupción" de agua salada	El agua no necesariamente proviene de un océano, podría provenir de agua dentro del hielo
Campo magnético* Se genera una respuesta inducida	Implica una superficie global conductora, más sencillamente explicada con un océano salado	¿Existe alguna otra capa conductora?
Campo gravitacional y altimetría Determina la deformación por mareas (con suficiente resolución)	Determina la presencia de un océano y el grosor del hielo.	Se requiere un orbitador para Europa

2.3. Mecanismos de obtención de energía

Los mecanismos propuestos para el origen de la vida son, generalmente, paralelos a aquellos propuestos para los organismos de otros planetas y satélites. En la Tierra, los organismos quimiosintéticos parecen haber precedido a los fotosintéticos y dentro de los quimiosintéticos, se han mantenido aquéllas propuestas de vida sostenida por desequilibrios químicos (National Research Council, 1999). La tabla 1.13 presenta una clasificación de los mecanismos propuestos para Europa según el tipo de metabolismo y la fuente de energía⁸.

Tabla 1.13. Mecanismos principales de obtención de energía propuestos para Europa.

Tipo de metabolismo	Fuente de energía
Fotosíntesis	Radiación solar Ventilas hidrotermales
Quimiosíntesis	Campo magnético* de Júpiter Radiación de ventilas hidrotermales

⁸ Schultze-Makuch e Irwin (2001 y 2002) han propuesto para organismos hipotéticos en el océano de Europa las siguientes fuentes de energía: térmica (en organismos capaces de aprovechar el ciclo de Carnot), cinética, magnética, osmótica, gravitacional, piezoeléctrica y la derivada de elevados gradientes de presión. Esta propuesta no se desarrolla debido a que no sugiere organismos terrestres como modelos biológicos.

a) Fotosíntesis

Fotosíntesis en la corteza

La superficie de Europa al igual que la de la Tierra está expuesta a una cantidad de energía luminosa que excede en varios órdenes de magnitud a la energía geotérmica (McKay, 1998). Además, la fotosíntesis* podría ocurrir en cuerpos ubicados a 100 UA del Sol mientras que Europa se encuentra a poco más de 5 UA del Sol (ver tablas 1.1 y 1.8). Sin embargo, al tener una temperatura superficial de ~ 110 K es imposible la presencia de agua líquida y la sobrevivencia de organismos fotosintéticos. Exceptuando a organismos latentes hasta la ruptura o fusión del hielo debido a eventos equivalentes a los que formaron rasgos como las regiones caóticas o las crestas. Reynolds y coautores (1983) calcularon un flujo de energía por radiación (en el intervalo de longitudes de onda de 3750-7250 Å) de 1.4×10^{12} erg/cm². Se estima que debajo de la zonas de fractura el agua puede permanecer líquida durante ~ 30 años (Gaidos & Nimmo, 2000). En las regiones polares, organismos viables han sido aislados de hielos permanentes de 20,000 años de edad (Christner *et al*, 2000) y de *permafrost* (suelos permanentemente congelados) de entre 20 y 30 millones de años de edad (Vorobyova *et al*, 1997).

La densidad de las comunidades en estos ambientes es muy baja, por ejemplo, las bacterias aisladas del Lago Vostok se encuentran con densidades entre 2.8×10^3 y 3.6×10^4 bacterias/ml (Priscu *et al*, 1999). Sin embargo, este tipo de bacterias dependen, principalmente, de la oxidación de materia orgánica ya que por la técnica de ¹⁴C, se ha demostrado la incorporación y respiración de sustratos orgánicos (Siegert *et al*, 2001). Entre los modelos propuestos para la vida en Europa, la fotosíntesis en la corteza* de hielo sería la actividad biológica más susceptible de ser detectada ya que los pigmentos son biomarcadores eficientes, aún de organismos fósiles en ambientes antárticos (Wynn-Williams & Edwards, 2000). Sin embargo, desde el punto de vista geológico, la formación de las crestas y regiones caóticas se explica mejor mediante procesos diapíricos y/o intrusiones criomagmáticas que no funden o rompen completamente la corteza (Cordero-Tercero, 2002), lo impediría el sostenimiento temporal de agua líquida en la superficie.

Fotosíntesis en ventilas hidrotermales

Mediciones de la emisión de fotones en ventilas hidrotermales a 350°C en el intervalo de 650–1050 nm han detectado la generación de luz y que la mayor parte de ésta pertenece al infrarrojo cercano (750-1050 nm). Además, existe una transmisión luminosa significativa en la banda de 400-1050 nm, esto significa que el medio no absorbe estas longitudes de onda. El flujo de fotones entre los 750 y 850 nm es de $\sim 7.7 \times 10^{10}$ fotones/cm²s. La determinación anterior combinada con la del flujo mínimo de fotones para desencadenar la fotosíntesis*, del orden de 10^{11} fotones/cm²s llevó a Van Dover y coautores (1996) a proponer

que la luz en las ventilas hidrotermales pudo haber desencadenado la evolución de la fotosíntesis* y que este mecanismo de adquisición de energía podría presentarse en Europa⁹. Esta propuesta tiene a su favor el reporte de un análisis molecular sobre el origen de la fotosíntesis en los grupos bacterianos anaeróbicos-fotosintéticos que apoya el origen de la fotosíntesis en el grupo de bacterias conocido como Helicobacterias (Xiong *et al*, 2000). Las Helicobacterias tienen un pigmento llamado *bacteriochlorofila g* con el pico máximo de absorción a los 798 nm (dentro de la región del infrarrojo cercano) y se clasifican como gram positivas. Dicha clasificación las relaciona con las cianobacterias, probablemente las primeras bacterias fotosintéticas (Madigan *et al*, 1998). La detección de bacterias fotosintéticas en ventilas hidrotermales del Océano Pacífico, soporta la propuesta de este mecanismo como un probable ejemplo de vida para Europa (Yurkov & Beatty, 1998).

b) Quimiosíntesis

Quimiosíntesis en la interfase agua-océano

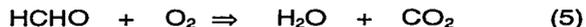
La radiación originada por la aceleración de partículas cargadas desde la magnetosfera joviana genera un flujo de energía de $\sim 8 \times 10^{10}$ keV/cm²s (Cooper *et al*, 2001) es capaz de formar moléculas oxidantes desde algunos de los componentes del hielo como H₂O y CO₂. Los compuestos resultantes de la irradiación de hielos de H₂O en el laboratorio genera compuestos oxidantes como H₂O₂ y O₂ como productos de las reacciones (1-4), estos compuestos ya han sido detectados en la superficie de Europa (Carlson *et al*, 1999 y Sieger *et al*, 1998).



Aunque la radiación destruiría una parte de las moléculas oxidantes ya originadas, a largo plazo una fracción de las moléculas oxidantes sobreviviría ya que una vez iniciada la radiación del hielo correspondiente para Europa bastarían 10⁷ años para que domine el proceso de entierro de las partículas sobre el de destrucción. Si el H₂O₂ o el O₂ alcanzan el océano aportarían una fuente continua de energía libre, suficiente para mantener un ecosistema debido a su alto potencial de reducción (Chyba, 2000a y Chyba, 2000b).

⁹ Aunque David M. Karl fue el primero en proponer la adquisición de energía electromagnética de ventilas hidrotermales en 1987, Van Dover fue el primero en presentar evidencias experimentales (Karl, 1995).

El CO₂ ya ha sido detectado en Europa en la longitud de onda de 4.25 μm y su radiólisis en forma de hielo junto con el H₂O genera H₂CO₃ (ácido carbónico) y H₂CO (formaldehído) (Brucato *et al*, 1997). Chyba (2000a) ha propuesto la presencia de comunidades en Europa sostenidas mediante la liberación de energía de reacciones como (5) y ejemplifica este tipo de metabolismo con la bacteria *Hyphomicrobium* sp., quien puede vivir del formaldehído como única fuente de carbono y está muy extendida en hábitats terrestres, marinos y de agua dulce (Madigan *et al*, 1998).



Quimiosíntesis en ventilas hidrotermales

La metanogénesis (reacción 6) se ha propuesto como una posible fuente de energía metabólica para hipotéticos organismos de Europa en sistemas hidrotermales (Gaidos *et al*, 1999). Cuando el agua marina y los fluidos hidrotermales se mezclan hay un desequilibrio químico al mezclarse materiales que están en diferentes estados de oxidación. El CO₂ y el H₂ se presentan en una mezcla termodinámicamente inestable, muy susceptible de formar CH₄, tan susceptible que ocurre espontáneamente y debido al continuo suministro de los dos primeros, el equilibrio no se alcanza, así que la situación de desequilibrio es aprovechada por los organismos metanógenos (NRC, 1999).



3 Ambientes hidrotermales en Europa

3.1. Evidencias de ventilas hidrotermales en Europa

Un ambiente hidrotermal se presenta cuando el magma se aproxima al lecho marino y provee una fuente de calor que activa corrientes convectivas en el agua marina. El flujo descendente menos caliente va hacia el piso marino y reacciona con las rocas en la región subsuperficial, alterando ambas composiciones. El fluido calentado sube nuevamente y se mezcla con el agua de mar (Jakosky, 1998). Las ventilas hidrotermales existirán mientras exista un manto diferenciado y fundido. La diferenciación del manto de Europa fue confirmada mediante los datos de su campo gravitacional (Anderson *et al*, 1998). El grado de fusión del interior de Europa fue analizado teóricamente por McKinnon (1996), quien valoró el calor liberado por radioisótopos y mareas gravitacionales (tabla 1.10) y estableció la posible dependencia de la temperatura como función del radio en Europa (figura 1.3). McKinnon estimó que la fusión del núcleo con una mezcla

eutéctica* sería suficiente para mantener la convección en el manto (alrededor de 1500 K en la figura 1.3). El estado anterior daría por resultado un vulcanismo basáltico en la base del océano y una temperatura mayor a 773 K en el manto, la cual sería suficiente para activar la convección del agua y generar ventilas hidrotermales con temperaturas de 400°C que es la temperatura máxima registrada en las ventilas hidrotermales de las crestas de divergencia en la Tierra. Esta temperatura máxima se ha confirmado teóricamente con modelos termodinámicos (Jupp & Schultz, 2000).

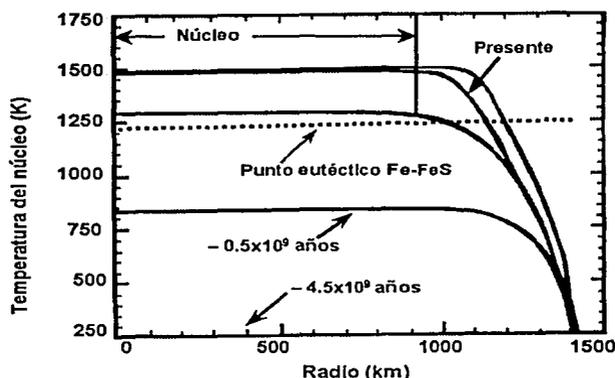


Figura 1.3. Gráfica de la distribución radial de la temperatura promedio para Europa en diferentes momentos (McKinnon, 1996).

Geissler y coautores (2001) realizaron un modelo en el que supusieron que el grado de fusión del manto de Europa es similar en composición y temperatura al manto de Io y al escalar el calor emitido por Io al tamaño de Europa encontraron que la energía calorífica emitida correspondería a 9×10^{12} W y que sería menor a la de la Tierra. Sin embargo, al considerar la superficie del satélite, el flujo de calor por unidad de área es de ~ 290 mW/m², mayor al promedio de la Tierra (69 mW/m², ver tabla 1.14). Mientras que, McKinnon y Shock (2001) predicen que al menos durante breves periodos de tiempo, el flujo superficial de calor en Europa sería >100 mW/m² (mayor al terrestre, ver tabla 1.14) y proponen un intervalo de inactividad volcánica de ~ 100 millones de años.

Tabla 1.14. Comparación de flujos promedio de calor entre Io, Europa, Tierra y Luna.

Fuente	Flujo de calor superficial (mW/m ²)	Energía calorífica (W) ^b	Energía calorífica por regiones (W) ^b
Io	2750	10×10^{14}	---
Europa	37 ^a	8.8×10^{12}	10^{10} megapluma

Fuente	Flujo de calor superficial (mW/m ²)	Energía calorífica (W) ^b	Energía calorífica por regiones (W) ^b
Tierra	69	3.7 x 10 ¹³	9.8 x 10 ¹² <i>ventilas (total)</i> 13 x 10 ¹² <i>megapluma (de región axial)</i> 11 x 10 ¹¹ <i>ventila (de región axial)</i>
Luna	23		----

Datos promediados de los propuestos por (Chyba, 2002), (Schubert *et al*, 1983), (Reynolds *et al*, 1987), (Matson *et al*, 2002), (Pappalardo *et al*, 1999a), (Thompson & Delaney, 2001), (Seyfried & Mottl, 1995), (Erderfield & Schudtz, 1996), (Palmer & Ernst, 1998) y (Frankel, 1996).

^{a)} No se incluye el flujo de 290 mW/m² (Geissler *et al*, 2001).

^{b)} 1W corresponde a 1J/s

Squyres en 1989 propuso que si en Europa la energía térmica se concentra en regiones locales de altas temperaturas, se originaría actividad hidrotermal; atendiendo que en la Tierra la concentración de la energía térmica fue pronosticada y después comprobada con el descubrimiento de las ventilas hidrotermales (Corliss, 1979). Además, una fracción del flujo de calor total transferido por la Tierra (tabla 1.14), puede concentrarse en una sola emisión hidrotermal, a este evento se le conoce como megapluma. El calor que transfieren las megaplumas se presenta en la tabla 1.14 y su frecuencia es de ~ 6 eventos al año (Palmer & Ernst, 1998). La existencia de este tipo de plumas hidrotermales en Europa fue sugerida por Thompson y Delaney (2001), quienes consideraron el promedio del flujo total de calor de Europa y su fracción equivalente megaplumas, esto último correspondiente a un flujo de calor de ~1% del calor total transferido y menor al valor encontrado para las megaplumas en la Tierra (ver tabla 1.14). Thompson y Delaney estudiaron el efecto de una pluma hidrotermal hipotética, con una energía de ~10¹⁰ W, ascendiendo a través de una columna de agua de 100 km y con una duración de ~10³ años y encontraron que ésta sería capaz de generar en la corteza* de hielo formaciones similares a la región caótica de Conamara (ver figura 1.4). Thompson y Delaney citan un estudio realizado por Spaun (1998) quien interpretó el movimiento de los bloques de hielo en Conamara (ver figura 1.4), combinan lo anterior con el hecho de que el sentido predominante de las trayectorias coincide con el derivado del efecto Coriolis (debido a la latitud de Conamara: 9°N y 274°O), para proponer un derretimiento parcial de la corteza de hielo por una megapluma hidrotermal. Kimura y Kurita (2002) también han asociado la aparición de regiones caóticas con megaplumas hidrotermales.

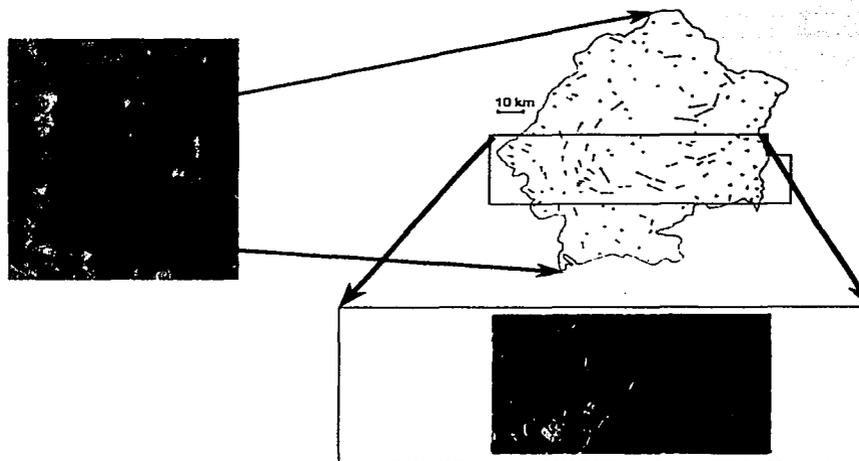


Figura 1.4. Interpretación del movimiento de los bloques de hielo en la región caótica de Conamara, cubre un área (aprox.) de 70 x 30 km, modificado de Thompson y Delaney (2001).

3.2. Posibles condiciones hidrotermales

3.2.1. Composición del fluido hidrotermal

Para el estado inicial de los compuestos degasificados del manto de Europa, Zolotov y Shock (2001a) han propuesto una mezcla reducida de gases, compuesta de H_2 , CO y CH_4 y que cambiaría a oxidante debido a que la masa y la solubilidad son mayores en el CO_2 que en el CH_4 y CO . La predominancia de gases oxidantes en Europa se ha confirmado con la identificación de CO_2 en su superficie, en la región del infrarrojo cercano (McKinnon y Shock, 2001).

Gaidos y coautores (1999) enfatizan la contribución de los carbonatos por subducción en la corteza* terrestre para generar los elevados niveles de CO_2 observados en los fluidos hidrotermales. Mencionan que el oxígeno atmosférico mantiene un nivel de oxidación suficiente para traducirse en carbonatos, luego en CO_2 . Por lo anterior, Gaidos y coautores proponen un fluido hidrotermal compuesto principalmente por H_2 , CH_4 y H_2S (reducido) después de consumirse los compuestos oxidados disponibles en Europa. Sin embargo, el estado redox del fluido que Gaidos y coautores proponen corresponderían al establecido por un ambiente hidrotermal de las regiones sedimentarias (ventilas asociadas a procesos de subducción o a "puntos calientes", ver figura 1.5) no esperadas en Europa. Además, en las ventilas de tipo sedimentario se ha encontrado mas CH_4 que CO_2 , en estas ventilas el CH_4 es entre 30 y 40 veces mayor al presente en las ventilas de regiones de divergencia. En las ventilas de regiones de divergencia y en las de regiones próximas (tipo a y b respectivamente, ver figura 1.5) se han

encontrado concentraciones de CH_4 menores a las de CO_2 (Kelley, 1996). Lo anterior, apoyaría un estado oxidado para la fase gaseosa del fluido hidrotermal.

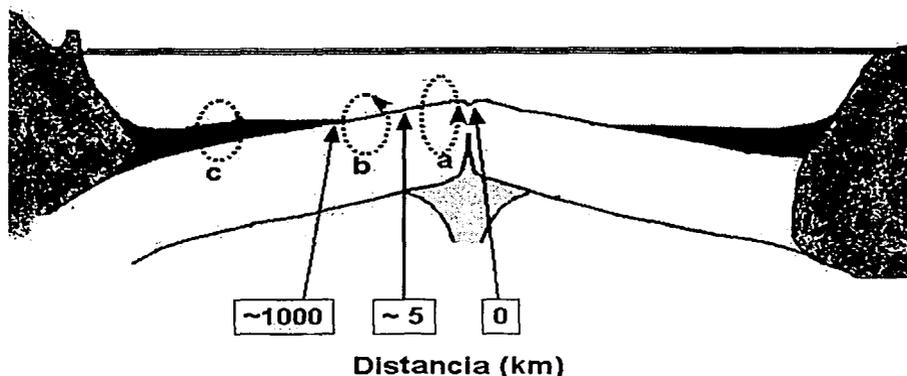


Figura 1.5. Ubicación de los tres tipos generales de ventilas hidrotermales sobre la corteza oceánica: a) sobre las crestas oceánicas (axiales) b) a los flancos y c) sobre regiones sedimentarias. (Holm & Hennet, 1992).

Una aproximación a la composición hidrotermal que respeta las condiciones iniciales de los compuestos volátiles es la de McKay y coautores (2000) quienes proponen que la fracción gaseosa que acumuló Europa durante su formación, determinaría la naturaleza de los gases magmáticos o hidrotermales. El factor que define la composición final es la temperatura de la región de la nebulosa solar en cual se formó Europa. Si se supone que la composición de los volátiles de Europa a nivel elemental, es equivalente a la de la nebulosa solar, los compuestos mayoritarios resultan equivalentes a los de un cometa pero con menos hidrógeno. McKay y colaboradores calcularon el equilibrio molecular de estos volátiles a una temperatura de condensación de 500 K, que es la esperada en la región de Júpiter dentro de la nebulosa solar y encontraron que para el estado redox del carbono se presenta una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 \approx 1$. Al extrapolar este estado redox al resto de los volátiles, la mezcla gaseosa se compondría de: H_2O 42%, CO_2 29%, CH_4 22%, N_2 4.3% y H_2S 3.8%. Después de eliminar el H_2O y H_2S , la mezcla gaseosa finalizaría como: 45% de CO_2 , 45% de CH_4 y 10% de N_2 .

3.2.2. Condiciones físicas del ambiente hidrotermal

a) Temperatura

La temperatura máxima registrada en los fluidos hidrotermales se encuentra entre 350 y 400°C. Este límite se relaciona con una de las propiedades termodinámicas del agua: su punto crítico, que es alcanzado en el caso del agua salada a 407°C y 29.8 MPa (Shock, 1992). El punto crítico es el factor que determina, principalmente, la temperatura máxima de un fluido hidrotermal, lo

anterior se apoya en un trabajo teórico realizado por Jupp y Schultz (2000), quienes recrean el gradiente térmico de las celdas hidrotermales y enfatizan que la fuente de calor necesitaría una temperatura de $\geq 500^{\circ}\text{C}$ para generar un fluido de 400°C y que la temperatura de la fuente podría ser mayor pero no la del fluido. La temperatura del agua en el fondo del océano se espera que sea ligeramente menor a 0°C (Waldie, 1999).

b) Presión

El gradiente de presión glacial ejercida por la corteza* de hielo ha sido estimada en 20 bar/km, ligeramente superior a la del océano líquido de Europa, de 14.29 bar/km y la presión atmosférica es de 1×10^{-11} bar (Waldie, 1999). Suponiendo una corteza de hielo de 30 km (Shenk, 2002) y un océano de 50 a 140 km de profundidad (Anderson *et al.*, 1998), se esperaría una presión entre 131 y 260 MPa en el lecho oceánico.

3.2.3. Composición mineral

Para estudiar la influencia de la fase mineral en síntesis de productos orgánicos relevantes para la vida se examinó reproducir la influencia de:

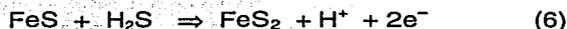
a) Sales disueltas

La inducción de un campo magnético* en Europa y la identificación espectroscópica de las sales hidratadas: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en la superficie del satélite generan un escenario oceánico dominado por sales (Kargel, 1998). Las sales encontradas por McCord y coautores en 1998 son congruentes con las predicciones de la composición oceánica realizada por Kargel (1991). Las estimaciones de Kargel para Europa se basan en una composición inicial de meteoritos carbonáceos condriticos (ver tabla 1.5) sometida a procesos de diferenciación. Estos procesos implican criovulcanismo* y metamorfismo (por ejemplo) durante los cuales ocurren reacciones de oxidación, carbonación, hidrólisis e hidratación. Las sales más abundantes esperadas bajo este tipo de diferenciación son MgSO_4 y Na_2SO_4 . Estos sulfatos estarían disueltos en el océano, junto con el CaSO_4 y una fracción se precipitaría por saturación en el lecho oceánico (Kargel, 1991 y Zolotov & Shock, 2000). Los estudios sobre la solubilidad de los sulfatos, indican que los iones Mg^{2+} y SO_4^{2-} son menos solubles a mayores temperaturas, éstos quedan fijados en la corteza* cuando el agua oceánica reacciona con el basalto, mientras que los iones Ca^{2+} y SiO_2 presentan un comportamiento contrario (Seyfried & Mottl, 1995). Los estudios anteriores complementados con modelos de equilibrio químico en sistemas hidrotermales para los iones Mg^{2+} y Na^+ predicen su fijación en la corteza. Por lo anterior, la composición propuesta inicialmente por Kargel de MgSO_4 y Na_2SO_4 resulta en una dominancia de CaSO_4 (Baker, 2002) así que sería probable la presencia del CaSO_4 en la vecindad hidrotermal.

Sin embargo, un estudio teórico de McCollom y Shock (1998) enfocado a la Tierra, descarta la influencia en el equilibrio químico de los fluidos hidrotermales por parte de los iones: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , y Cl^- ; además del SiO_2 y Al . Las concentraciones de éstos no varían significativamente por debajo de 400°C . McCollom (1999), basándose en el estudio anterior, ha descartado el efecto de la salinidad sobre la síntesis orgánica en Europa.

b) Minerales de la chimenea hidrotermal

Los sulfuros metálicos, especialmente los sulfuros de hierro, se han relacionado con varias reacciones de síntesis y polimerización relevantes en la síntesis orgánica (Edwards, 1998). Debido a su gran potencial de óxido-reducción¹⁰, minerales como la pirita (FeS_2) se han propuesto como superficies catalíticas precursoras de vías metabólicas y síntesis prebiótica (Wächtershäuser, 1990). Los compuestos azufrados de hierro participan en reacciones exotérmicas como la reacción (6).



Se considera probable la presencia de minerales azufrados de hierro en Europa debido a que el Fe se separó de la fracción de hielo a temperaturas suficientes para formar minerales de FeS (Lewis, 1995). Sobre la abundancia de estos minerales en la región de formación de Europa existe el estudio de Prentice (1996), quien realizó un modelo que le permitió predecir la composición promedio de los satélites galileanos. Prentice se basó en las temperaturas de condensación de los minerales y hielos. Como minerales azufrados examinó a los grupos: FeS, NiS, MnS y ZnS con sus abundancias relativas a la composición de la nebulosa joviana (ver tabla 1.15). Prentice reportó para el grupo FeS una abundancia de 20.26% en masa, superado en proporción (masa) por la suma de los minerales: MgSiO_3 y Mg_2SiO_4 para el momento de agregación*.

Tabla 1.15. Fracción (en masa) de compuestos azufrados para la nebulosa joviana (Prentice, 1996).

Grupo mineral	Abundancia (%)
FeS ^a	10.178×10^{-2}
NiS	11.388×10^{-3}
MnS	21.149×10^{-4}
ZnS	31.255×10^{-5}

^{a)} Las partículas de sulfuros de hierro son las principales especies azufradas en las partículas de polvo cometario. La Tierra agregó la mayor parte de su azufre desde partículas de sulfuros de hierro (Keller *et al*, 2002).

¹⁰ Por ejemplo, la reacción (6) tiene un potencial de reducción (E°) de -620 mV (Séller *et al*, 1994) correspondiente a una presión parcial de Hidrógeno de 6×10^6 atmósferas y una $G^\circ = -9.23 \text{ kcal/mol}$ (Keefe *et al*, 1995).

La estabilidad de los sulfuros de hierro durante la diferenciación del satélite y bajo condiciones hidrotermales fue demostrada con experimentos realizados por Scott y colaboradores (2000) con muestras de meteoritos carbonáceos*. Después de simular las presiones y temperaturas esperadas durante la diferenciación de Europa, encontraron que un aumento en la temperatura de $\geq 515^{\circ}\text{C}$ es suficiente para impedir la volatilización de los minerales azufrados, esto significa que quedarían fijados en el manto del satélite. Además, reportaron que la forma mineral más estable y de sulfuros de hierro es la pirrotita (FeS). Lo anterior, favorece la propuesta de que Europa posea minerales de sulfuro de hierro en sus chimeneas hidrotermales.

Debido a que existe una discriminación entre los minerales presentes en la vecindad hidrotermal y a que no existen modelos de estos ambientes para Europa, se generalizó lo conocido en la Tierra. Los estudios respecto a patrones de sedimentación en las chimeneas indican que las chimeneas negras (con fluidos a temperaturas de más de 250°C) tienen a la pirita, pirrotita y esfarelita como sulfuros de hierro dominantes en sus paredes internas (ver figura 1.6a). Mientras que en las ventilas blancas (con fluidos menores a 250°C) la pirita es uno de los más dominantes en la matriz de la chimenea (Hannington *et al*, 1995). Estas determinaciones de abundancia mineral coinciden con los modelos de interacción de un fluido a 350°C con agua marina a 2°C como el de Kingston-Tivery (1995), quien predice una predominancia de compuestos azufrados de hierro y cobre sobre las paredes de la chimenea (ver figura 1.6b). Por lo tanto, se juzga probable que en Europa ocurra un patrón de sedimentación de las chimeneas de sus ventilas hidrotermales equivalente al encontrado en la Tierra, con una abundancia significativa de sulfuros de hierro.

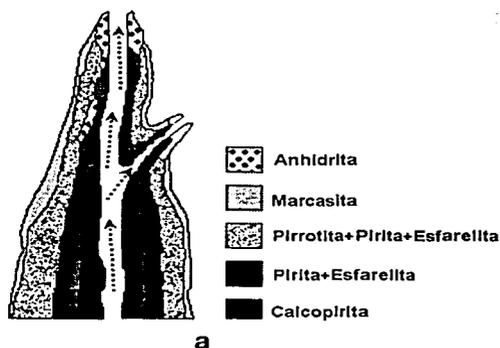


Figura 1.6a. Diagrama de la distribución típica de los minerales: Anhidrita (CaSO_4), Esfarelita (ZnS), Marcasita (FeS_2 rómbico), Pirita (FeS_2 cúbico), Pirrotita (FeS) y Calcopirita (CuFeS_2) en una chimenea típica (Hannington *et al*, 1995).

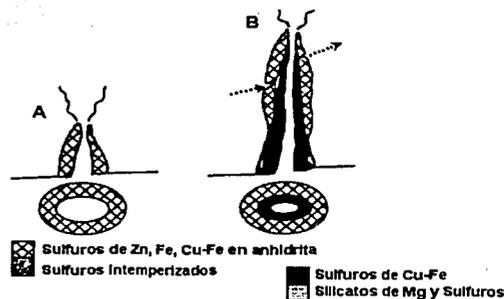


Figura 1.6b. Modelo de deposición mineral en una chimenea hidrotermal, se representan las etapas inicial (A) y final (B) (Kingston & Tivery, 1995).

4 Simulaciones de ambientes hidrotermales

4.1. Modelos teóricos

Los primeros modelos sobre el efecto de los minerales hidrotermales sobre la relación CH_4/CO_2 de los ambientes hidrotermales fueron los de Shock (1992). Sus estimaciones sobre los cambios en la relación CH_4/CO_2 en la Tierra, se presentan en el apéndice C. En su trabajo de 1996, predice la síntesis de compuestos orgánicos como alquenos, alcoholes, cetonas y ácidos carboxílicos en un fluido hidrotermal resultante de la interacción del agua marina con los minerales del sistema FMQ (fayalita, magnetita y cuarzo) presentes en la corteza oceánica.

El posible estado mineral de la corteza* de Europa ha sido propuesto por Zolotov y Shock (2001b) quienes consideraron factores como gravedad, relación agua/rocas y la baja solubilidad del H_2 y CO en agua, encontrando que estos factores favorecen un alto nivel de oxidación de los gases. Además, suponiendo la interacción de gases oxidados con los sistemas minerales HM (hematita y magnetita) y FMQ (fayalita, magnetita y cuarzo), principalmente del sistema HM, el cociente de las concentraciones de los gases CH_4/CO_2 alcanzaría valores inferiores a 1 a temperaturas $\leq 500^\circ\text{C}$ y que la interacción fluidos-rocas a 50°C sería suficiente para alcanzar esta relación (ver apéndice b).

4.2. Modelos experimentales

Los dispositivos diseñados para recrear las condiciones hidrotermales son en general de dos tipos: de flujo continuo y estático. Las principales dificultades al reproducir éstas condiciones son la regulación de las condiciones de presión y temperatura, además de la determinación de la composición química original.

a) Flujo continuo

Su diseño experimental se presentan en la figura 1.7. Se caracteriza por requerir un suministro continuo de agua que puede ser calentada y presurizada hasta niveles supercríticos (alrededor de 379.9°C y 220.4 bar). Bajo estas condiciones es posible inyectar y tomar muestras en solución. Este dispositivo ha sido de utilidad porque permite conocer la evolución de sistemas químicos, por ejemplo, en estudios sobre los mecanismos de polimerización de aminoácidos (Alargov *et al*, 2002) y nucleótidos (Ogasawara *et al*, 2000).

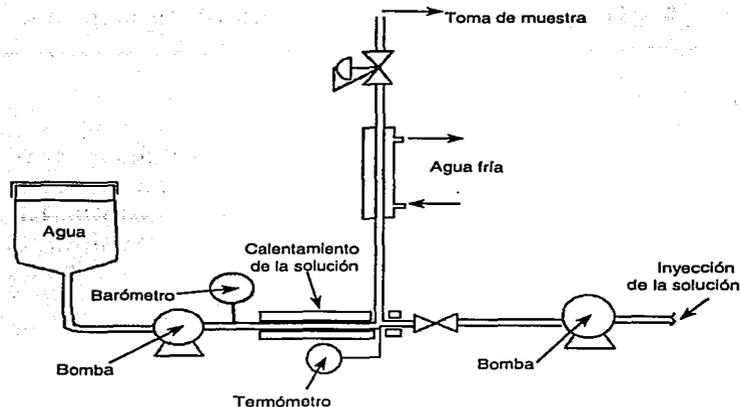


Figura 1.7. Esquema del dispositivo experimental desarrollado para la simulación de un ambiente hidrotermal de flujo continuo. Las soluciones inyectadas contienen aminoácidos (Alargov *et al*, 2002).

b) Estático

Un ejemplo de este dispositivo es el que Brandes y colaboradores (1998) han usado para estudiar la fijación de nitrógeno en ambientes hidrotermales. Su recreación hidrotermal la consiguen al introducir una fase gaseosa de N_2 y un mineral basáltico en una cápsula de oro. Esta cápsula es sellada y calentada desde el exterior durante varias horas a temperaturas que pueden variar entre 200 y 1000°C. Posteriormente, analizan los productos y han encontrado que el N_2 se reduce, formando NH_3 . Simoneitt (2001) ha utilizado un dispositivo análogo (ver figura 1.8) con el interés de estudiar la síntesis de compuestos orgánicos a diferentes temperaturas. La cápsula de la figura tiene un volumen de ~9.14 ml y se supone que el ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) se descompone en CO_2 , CO , H_2 y H_2O desde los 150°C.

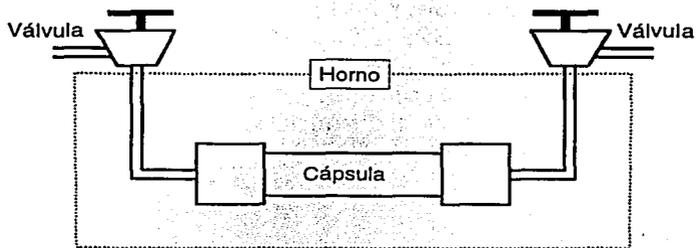


Figura 1.8. Esquema de la cápsula de reacción (Simoneitt, 2001).

Los experimentos de flujo continuo tienen el inconveniente de no examinar la presencia de gases en el fluido hidrotermal. Mientras que en los experimentos estáticos se desconocen las concentraciones originales de los gases, por ejemplo, son inciertas las concentraciones de CO y CO₂ conseguidas después de la descomposición del ácido oxálico; además, no se tiene un registro de la presión ni la circulación del fluido hidrotermal.

5 Planteamiento de los objetivos

La evaluación de los tres requisitos mínimos para el mantenimiento de la vida en Europa se juzgan suficientes para calificar a este satélite como un mundo potencialmente habitable. La exploración de Europa se desarrolla a través de alguna de las tres líneas para el estudio de fenómenos planetarios (ver figura 1.9), incluyendo a la vida como un fenómeno planetario. Dentro de este esquema, la apreciación del estado actual del estudio de los ambientes hidrotermales en Europa se encontraría de la siguiente manera:

- *Observaciones*: a futuro la NASA prepara una misión que explore la superficie de Europa.
- *Modelos teóricos*: predicen la existencia de ventilas hidrotermales cuya existencia implicaría la generación de un desequilibrio químico suficiente para sostener organismos por metanogénesis.
- *Modelos experimentales*: la recreación experimental de las condiciones hidrotermales ha estado enfocada a la Tierra y su análisis se ha centrado en la producción de compuestos importantes para el origen de la vida, especialmente la producción de compuestos nitrogenados.

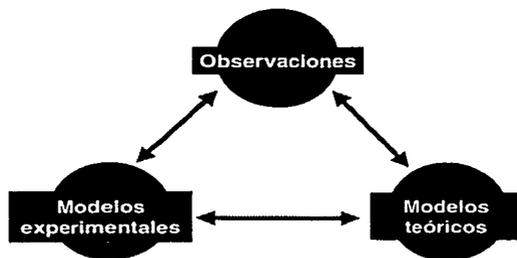


Figura 1.9. Partes del método de estudio para el estudio de fenómenos en el sistema solar, incluyendo la búsqueda de vida (Scattergood, 1987)

Lo anterior permite formular el objetivo general de esta tesis: **Evaluar a los sistemas hidrotermales como ambientes capaces de sostener la vida en Europa.**

Esta evaluación implica los siguientes objetivos particulares:

1) *Reproducir experimentalmente las posibles condiciones hidrotermales en Europa.*

- Preparar un sistema que reproduzca las condiciones de presión, temperatura, composición de la fase gaseosa y líquida presentes en una hipotética ventila hidrotermal.
- Estudiar este sistema variando la temperatura y la composición de la fase gaseosa.

2) *Determinar la potencialidad de los compuestos generados como fuentes de energía para sostener una biosfera.*

- Analizar cualitativa y cuantitativamente los productos y determinar su producción.
- Estudiar ejemplos de organismos como modelos biológicos capaces de aprovechar esos compuestos como fuente de energía.

Capítulo 2. Materiales y Métodos

1 Reproducción de las condiciones hidrotermales

1.1. Reactor

Las condiciones hidrotermales se recrean dentro de un reactor *Parr* de agitación (ver figura 2.1). El reactor *Parr* consiste en un recipiente de acero inoxidable que soporta una presión máxima de 550 bar y una temperatura de 500°C y tiene un volumen de 500 ml. La circulación hidrotermal se reproduce con un agitador magnético, un serpentín para enfriar la reacción y un motor de velocidad controlada.

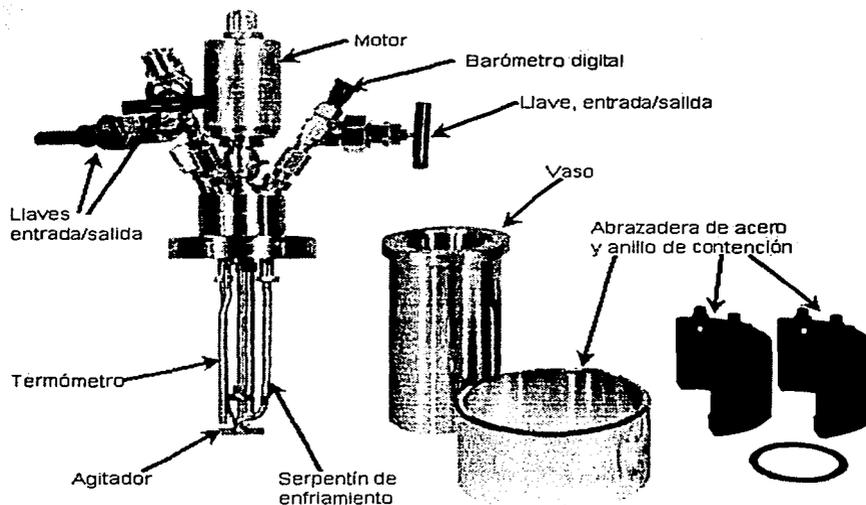


Figura 2.1. Esquema del interior del reactor *Parr*

1.2. Preparación de los reactivos

1.2.1. Fase líquida

En los experimentos se utiliza agua tridestilada (200 ml) como fase líquida. El aire se extrae del agua estando ésta contenida en un matraz esférico de vidrio Pyrex (con un volumen de ~1l y una llave de teflón adaptada para alto vacío). El agua se congela sobre las paredes internas del matraz al sumergirse en un baño de hielo seco en acetona (-78°C). El matraz es conectado a una línea de vacío (ver figura 2.2). Los valores de presión de vacío alcanzados durante esta degasificación son del orden de 4.5×10^{-3} mbar y se alcanzan en ~20 minutos. Alcanzado este valor de

vacío, el agua se calienta hasta alcanzar la temperatura ambiente. En este momento los gases disueltos en el agua ocupan el espacio que dejaron los gases evacuados y es por esto que este procedimiento se repite tres veces en cada experimento. Se congela el agua debido a que a -78°C la presión de vapor del agua es reducida, por lo que del matraz principalmente aire y no vapor de agua.

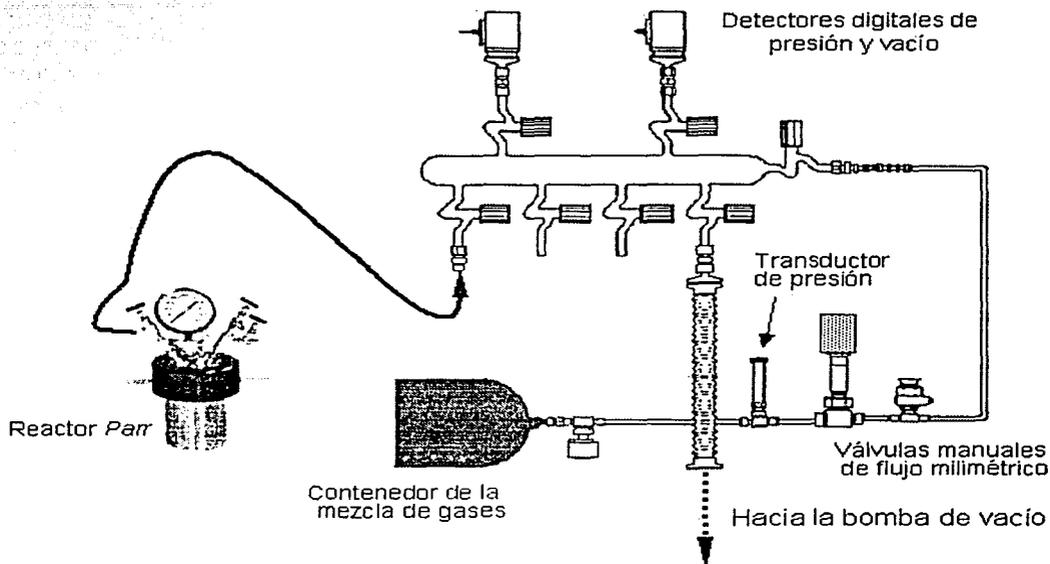


Figura 2.2. Esquema de la línea de vacío para la introducción de la fase gaseosa.

1.2.2. Fase sólida

Análisis de la pirita (FeS_2): La identidad del mineral se confirma mediante un análisis de difracción de rayos X. El difractograma identificó los picos principales de la pirita. Se contaba con dos muestras de pirita y para elegir la muestra con mayor grado de pureza, para esto, ambas se sometieron a un análisis por fluorescencia de rayos X. Este análisis aporta datos sobre el grado de pureza del mineral. Se seleccionó la pirita con el mayor grado de pureza (99.30%), ésta es de origen hidrotermal colectada de Zacatecas (ver apéndice B).

Tamaño de la partícula: La pirita se pulveriza y las partículas resultantes se separaron según su tamaño con la técnica de tamizado. Se seleccionó la pirita con tamaño entre 300 y $850 \mu\text{m}$ (mallas de número 50 y 20 respectivamente). La técnica de limpieza de pirita se presenta en el apéndice D.

1.2.3. Fase gaseosa

Los gases utilizados para simular la mezcla de gases magmáticos emitidos por el manto de Europa son metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2) de alta pureza (99.97%, 99.999% y 99.999% respectivamente), adquiridos de la compañía *Praxair*. Los gases se encuentran en tanques ubicados dentro de dos cuartos especiales separados del laboratorio principal (uno para gases tóxicos y otro para gases no tóxicos). Cada tanque es conectado a un regulador con un filtro para partículas mayores a $2 \mu\text{m}$ (figura 2.3). El regulador se conecta a una tubería de acero inoxidable por la que fluye el gas hacia el sistema de mezclado. En el sistema de mezclado se prepara la mezcla de gases o atmósfera. Al final de la tubería existe una válvula restrictora de flujo para cada línea que impide el retroceso hacia los gases.

La atmósfera es preparada por una mezcladora *Linde FM-4660* que está equipada con un medidor de presión *Omega DP-350*, un medidor de vacío *Combitrón CM 351* y un medidor de temperatura *Omega DP-80*. La mezcladora tiene ocho canales electrónicos que controlan y miden el flujo másico de gas por medio de conductividad térmica. Cada canal es utilizado para un gas específico y se conecta hacia el tanque correspondiente por medio de la tubería. El flujo a través de la tubería tiene un máximo de 20 ml/min y un mínimo de 2 ml/min (ver figura 2.2).

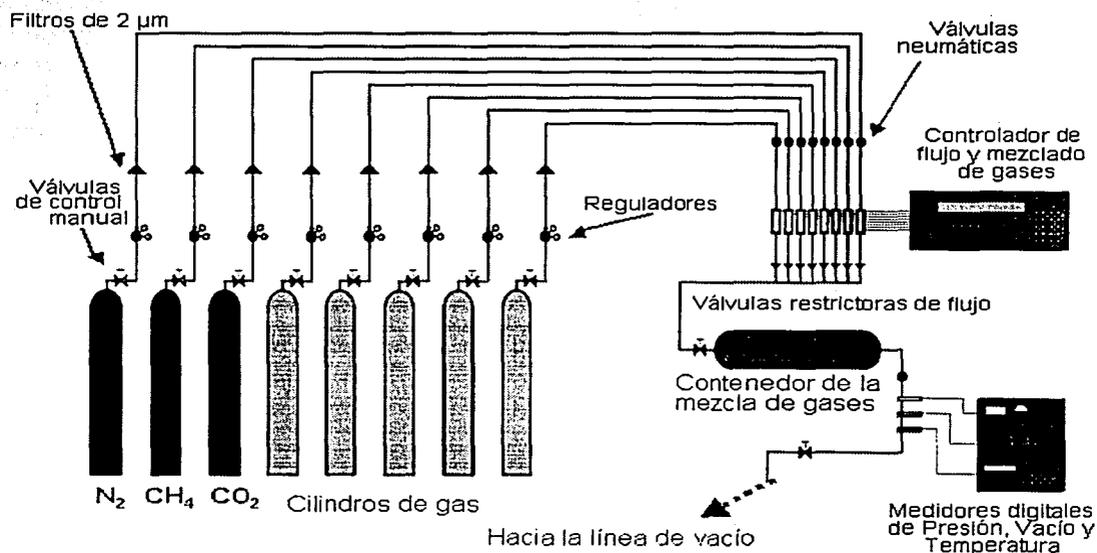


Figura 2.3. Esquema del sistema para la preparación de la fase gaseosa del fluido hidrotermal

La mezcla de gases es almacenada en un tanque o bala que previamente es evacuado alcanzando un vacío de 8.6×10^{-3} mbar. El tanque tiene una capacidad de 4 litros y en este espacio se expande y se homogeniza de la atmósfera durante 24 horas. El tanque de almacenamiento está conectado a un tubo de acero inoxidable y al final de éste existe una válvula restrictora de flujo como dispositivo de seguridad.

El tanque está conectado a la línea de vacío (ver figura 2.3) a través de una tubería de acero inoxidable. La tubería pasa por una válvula neumática y por un transductor *Omega PX-602*. El transductor mide la presión en el tanque y está conectado a un medidor de presión *Omega DP-350*. Después de atravesar los dispositivos anteriores, la tubería se une a dos válvulas de flujo milimétrico *Nupro 55-4BMG* y *Nupro SS-4BMRG*. Las válvulas permiten controlar manualmente el flujo del tanque a la línea de vacío. El gas fluye a través de una válvula de liberación que opera a 1053 mbar. De alcanzarse esta presión se cierran las válvulas neumáticas, deteniéndose el flujo de los gases. Así se previene la ruptura de la línea de vacío (ver figura 2.2).

En la línea de vacío existen dos detectores; el primero (*Leybold TR DN16KF* modelo 15740 con filamento de tungsteno) mide presión de vacío mediano y detecta presiones de hasta 9.9×10^{-4} mbar. El segundo es detector de alta presión *Leybold DI 2000* modelo 15813 con reproducibilidad de 0.1% y detecta presiones desde 1 hasta 200 mbar (ver figura 2.2).

La presión es leída a través de un medidor de presión *COMBITRON CM 351* que tiene un sistema *Leybold*. El medidor logra hacer una medición continua de presión de vacío controlado por un microprocesador y opera en un intervalo de 9.9×10^{-4} a 1053 mbar. En la línea de vacío existen llaves plásticas para alto vacío compuestas por tres empaques *o-ring* que permiten conectar el reactor *Parr* a la línea de vacío. El vacío se logra por medio de una bomba unida al sistema por una manguera metálica. La bomba de vacío es de aspas rotatorias serie B modelo *DUO 008* de *Balzars Vaccum Components*. Tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de $11.1 \text{ m}^3/\text{h}$ y proporciona una presión de vacío menor a 2×10^{-3} mbar (De la Rosa-Canales, 2001).

1.3. Condiciones Experimentales

Después de colocar 3 g de pirita (si lo requiere el experimento) en el vaso del reactor *Parr*, se cierra el reactor con una abrazadera con tornillos, un anillo y un cilindro de contención como dispositivos para que mantener la presión y las llaves de flujo (ver figura 2.1). Una de las llaves se conecta a la línea de vacío a través de una manguera de teflón (ver figura 2.2). A través de esta conexión se evacúa el aire del interior del reactor *Parr* hasta alcanzar valores de vacío del orden de 10^{-2} mbar.

Al alcanzar este valor se cierra la llave de vacío y se introduce primero el agua degasada y al final la mezcla de gases correspondiente (ver tabla 2.1). Se cierra la llave de entrada de gases del reactor y se desconecta de la manguera de teflón, con lo anterior el reactor queda aislado. Se programa una circulación del líquido de 1000 rpm y la temperatura correspondiente (ver tabla 2.1).

Tabla 2.1. Variaciones en las condiciones experimentales.

1 bar de mezcla gaseosa	3 g de pirita	sin pirita
100% N ₂	150°C	350°C ^(a)
10% N ₂ 45% CH ₄ 45% CO ₂	100°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 300°C, 350°C y 375°C	350°C
10% N ₂ 90% CH ₄	350°C	No
10% N ₂ 90% CO ₂	350°C	No

^{a)} Se realizó con 6 y 24 hr de reacción.

Temperatura: La temperatura máxima de operación del reactor es de 375°C, aproximada al límite superior de cualquier fluido hidrotermal (400°C). Ver tabla 2.1.

Presión: La presión máxima lograda por el sistema es ~220.6 bar (22 MPa), alcanzada a 375°C y se regula a través de la temperatura. Esta presión correspondería a la ejercida por el océano terrestre a una profundidad de ~2.2 km, mientras que en Europa representa entre 8 y 17% de la presión posible en el fondo oceánico. Aunque la temperatura alcanzada por el sistema es menor a la de Europa, los estudios teóricos sobre ambientes hidrotermales, indican que entre 50 y 200 MPa, los equilibrios de reacción no son alterados (McCollom, 1999). Suponemos que esta insensibilidad de los equilibrios a elevadas presiones permite aplicar los datos experimentales de 22 MPa a las presiones de Europa (entre 131 y 260 MPa).

Condiciones generales: 200 ml de agua tridestilada, 1000 rpm y 24 hr de reacción. Presiones: desde 4.8 bar (para 100 y 175°C) hasta 220.6 bar (para 375°C). Temperaturas: ver tabla 2.1.

2 Análisis de los productos

2.1. Extracción de la muestra

La interrupción del experimento se logra al programar una temperatura de $\sim 5^{\circ}\text{C}$ con la ayuda del serpentín de enfriamiento. Una vez que el reactor alcanza la temperatura ambiente se coloca una serie de trampas (ver figura 2.4). La primera trampa retiene la mayor parte del agua y la segunda (de nitrógeno líquido) atrapa los compuestos gaseosos generados en el experimento. Durante 15 minutos los productos se condensan al abrirse la llave de salida del reactor. Al final de la extracción, la trampa de nitrógeno líquido se cierra por ambos extremos, se desprende y se lleva gradualmente a temperatura ambiente.

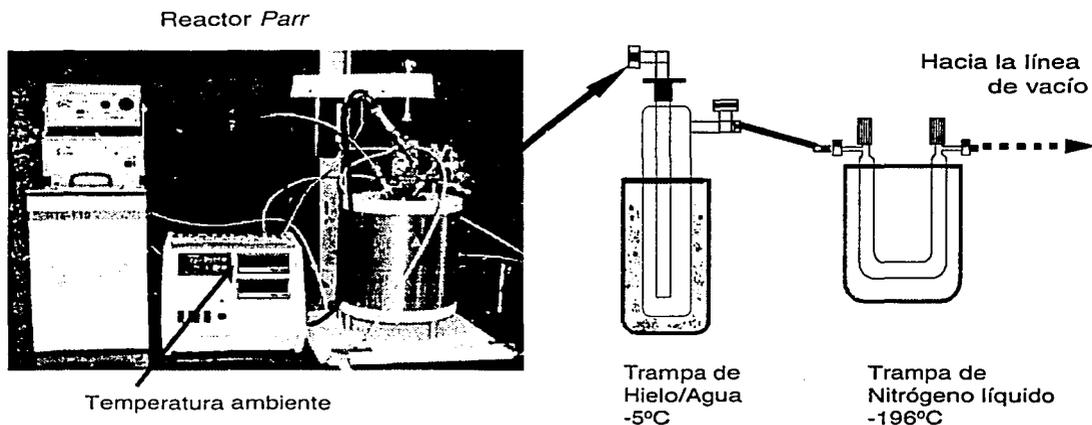
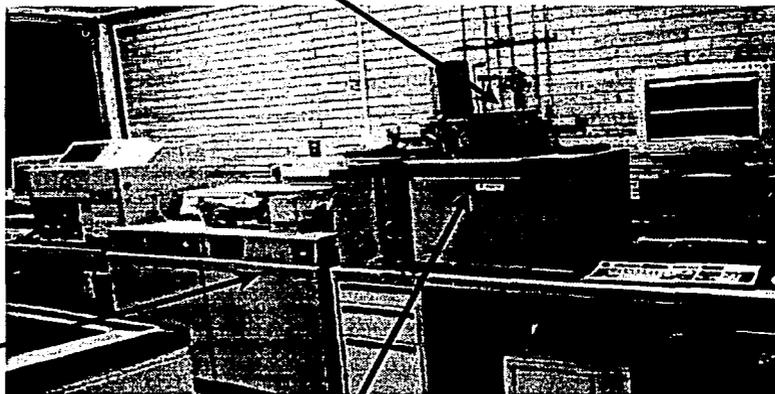


Figura 2.4. Esquema de la línea de trampas frías para la extracción de la muestra.

2.2. Análisis cualitativo

Para la separación y análisis de los productos de la reacción contenidos en la trampa es necesario inyectar su contenido en un cromatógrafo de gases (ver figura 2.5). A temperatura ambiente, los compuestos extraídos se encuentran en estado gaseoso, propiedad que los hace susceptibles de ser separados por el método de análisis de cromatografía de gases*. Para la identificación de los compuestos se cuenta con el cromatógrafo de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas y a un espectrofotómetro de infrarrojo con transformadas de Fourier (ver figura 2.5).

Inyección de la muestra



Espectrofotómetro
de masas

Cromatógrafo de gases

Figura 2.5. Sistema acoplado de análisis de gases que consta de un cromatógrafo de gases* acoplado los un espectrofotómetro de masas y un espectrofotómetro de infrarrojo como detectores.

2.2.1. Separación de los productos

El sistema de separación es un cromatógrafo de gases *Hewlett Packard serie 5890*. El cromatógrafo consta de un sistema de inyección de gases automático de 6 puertos unido a un circuito de inyección de 10 ml, con un divisor de flujo. La columna es del tipo *PoraPLOT Q* capilar de sílice fundida de 25 metros de longitud por 0.32mm de diámetro y un grosor de película de 10 μ m (copolímero de estirenodivinilbenceno). La columna *poraPLOT-Q* es una columna tubular abierta de capa porosa, adsorbe* selectivamente las sustancias gaseosas. Es útil para la separación de especies que no se retienen en columnas gas-líquido, por ejemplo compuestos típicos del aire de estructura pequeña. Es un material ampliamente utilizado en química ambiental (Koog & Leary, 1994).

La separación se realiza mediante el siguiente programa de temperaturas: isoterma a 30°C por 4 minutos, rampa de 13°C por minuto hasta 240°C, isoterma 240°C hasta completar un tiempo de análisis de 45 minutos. Este programa de temperaturas ha demostrado previamente su eficiencia en la separación de muestras gaseosas de hidrocarburos* (Ramírez-Jiménez, 1998).

Se utiliza helio como gas acarreador de grado cromatográfico (alta pureza) debido a que es inerte, tiene baja viscosidad, bajo peso molecular, bajo coeficiente de difusión y alto potencial de ionización.

2.2.2. Identificación de los productos

El cromatógrafo de gases está conectado a dos detectores independientes por medio de interfases calentados a 260°C. Los detectores son el espectrofotómetro de masas y el espectrofotómetro de infrarrojo. En el presente trabajo la identificación de los compuestos se basó en datos generados por el espectrofotómetro de masas.

El espectrofotómetro de masas es de tipo cuadrupolo *Hewlett Packard 5989B*, genera un impacto electrónico a 70 eV, con un intervalo espectral de 10 a 2000 m/z (masa/carga) y una resolución de 1 uma. Las moléculas sufren una fragmentación que será característica de cada compuesto, los fragmentos (iones) generan un espectro de masas. La identificación de los compuestos se realiza a partir de la comparación de los espectros de masas obtenidos contra espectros contenidos en una biblioteca electrónica de fragmentación (de la base de datos del NIST). Tomando en cuenta a los iones mayoritarios (m/z). El sistema propone una lista de identidades posibles para el espectro de masas obtenido. La identificación por el espectro de masas puede compararse con otros resultados mediante los tiempos de retención o con los patrones de sucesión de los diferentes compuestos (De la Rosa-Canales, 2001).

2.3. Análisis cuantitativo

Para la cuantificación de los compuestos el cromatógrafo reporta el área de los picos separados (ver figura 2.6). La calibración del cromatógrafo se logra al establecer la relación entre el área de un pico y su abundancia real (expresada en unidades de presión, o en número de moles o moléculas).

Idealmente se calibra el equipo cromatográfico, con mezclas de calibración para cada compuesto. Debido a la dificultad para adquirir o sintetizar cada compuesto se supone que el sistema responde indistintamente a los compuestos de los grupos químicos identificados en el presente trabajo. Para asegurar la identidad y concentración de los compuestos de calibración se utilizan mezclas con grado patrón de calibración que contienen:

Mezcla de calibración a: metano (4708 ppm), etano (4985 ppm), eteno (5051 ppm) y etino (5035 ppm) en argón.

Mezcla de calibración b: propano (0.05%), propeno (0.0503%), butano (0.0521%) e isobutano (0.0508%) en argón.

Lo descrito a continuación se realizó para cada compuesto presente en las dos mezclas de calibración (a y b) y se ejemplifica con el etano: Como ejemplo de

los reportes del cromatógrafo se presenta el cromatograma de la figura 2.6. Este cromatograma es el resultante de inyectar al cromatógrafo una mezcla de calibración "a" con una presión de 1 bar. El pico señalado corresponde al etano. El área 24 675 305 será proporcional a la presión parcial de etano (4985 ppm) y a la presión del reactor (1000 mbar).

Se inyecta al cromatógrafo el contenido de un reactor de 43.1 ml (volumen constante) teniendo varias presiones (0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 y 1 bar) y se conoce la presión parcial del etano (4985 ppm en 1 bar, en este caso), debido a esto es posible conocer el equivalente entre el área y la presión parcial del etano.

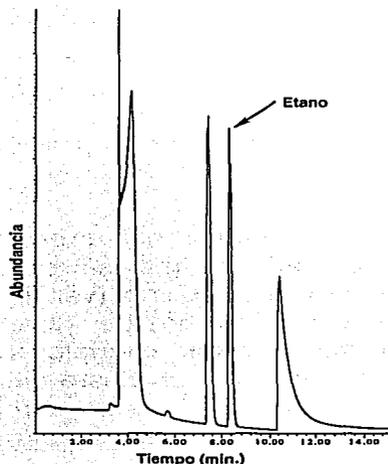


Figura. 2.6. Cromatograma de una mezcla inyectada con una presión de 1 bar de la mezcla de calibración "a". El pico señalado corresponde al etano y tiene como unidad relativa de abundancia un área de 24 675 305.

El número de moléculas es un parámetro que permite comparar la producción de los compuestos generados bajo diferentes condiciones experimentales. Esta cifra se obtiene para cada presión parcial, a partir del número de moles que resultan de aplicar la ecuación: $PV=nRT$ de la Ley general de los gases.

Mediante el cálculo anterior es posible tener una serie de datos para establecer la relación entre área y número de moléculas del compuesto correspondiente. Se genera una gráfica de calibración para cada compuesto, nuevamente, como ejemplo se presenta la curva de calibración del etano (ver figura 2.7). Después de realizar el ajuste lineal se encuentra que entre los compuestos existen diferentes pendientes y que aquellos compuestos con el mismo número de carbonos tienen la misma pendiente. Lo anterior implica que para compuestos de diferente número de carbonos el cromatógrafo responderá de diferente manera.

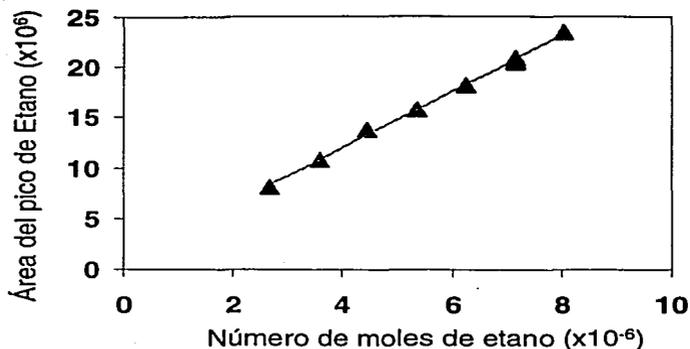


Figura 2.7. Curva de calibración para el etano, el ajuste lineal (por mínimos cuadrados) genera una pendiente de 2.8×10^{12} (moles/área) y $R^2 = 0.9975$.

Para predecir la respuesta diferencial del cromatógrafo una segunda calibración permite encontrar la equivalencia moles-área para cada compuesto dependiendo del número de carbonos en su molécula (ver figura 2.8). En esta curva de calibración se encuentran el número de átomos de carbono y las pendientes de cada compuesto de calibración. Se señala como ejemplo el etano (triángulo), con dos átomos de carbono y la pendiente del primer ajuste (ver figura 2.7). Una vez calculado el número de moléculas generadas de cada compuesto identificado se determina su producción a partir de la mezcla de gases o la pirita inicial.

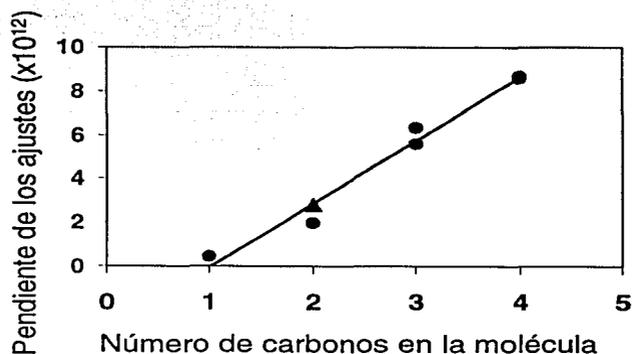


Figura 2.8. Curva de calibración para compuestos con números de carbono diferentes ajustada por mínimos cuadrados. El triángulo corresponde al etano con pendiente 2.8×10^{12} (ver figura anterior). La pendiente de este ajuste por mínimos cuadrados es 2.9×10^{12} (carbonos/pendiente) y $R^2 = 0.977$.

Capítulo 3. Resultados

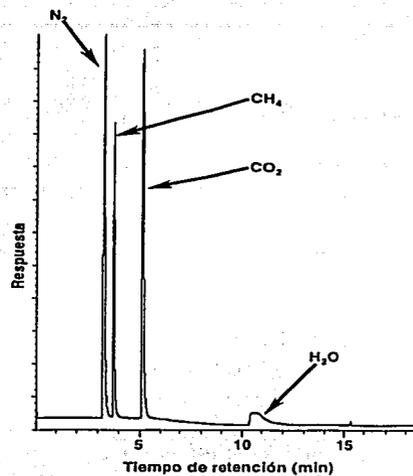
1 Productos sin mineral (pirita FeS_2)

Después de someter una mezcla gaseosa compuesta de 10% N_2 , 45% CO_2 y 45% CH_4 y 200 ml de agua durante 6 hrs a condiciones hidrotermales (350°C), se analizó una muestra y su cromatograma se presenta en la figura 3.1. Si se compara este cromatograma con el de la figura 3.2 se observa una disminución en el CH_4 .

El cromatograma de la figura 3.2 es resultado de la inyección de un volumen de gas compuesto de 45% de CO_2 , 45% de CH_4 y 10% de N_2 sin someterse a las condiciones hidrotermales. En este cromatograma se encuentran los picos correspondientes a los gases N_2 , CH_4 , CO_2 y H_2O , el agua se presenta debido a que es absorbida por el sistema de inyección de gases. Los componentes de la muestra se distribuyen según su afinidad con los componentes de la columna PoraPLOT-Q y el gas acarreador (helio). A consecuencia de lo anterior, la altura de los picos del CH_4 y CO_2 son diferentes, a pesar de tener presiones parciales equivalentes.

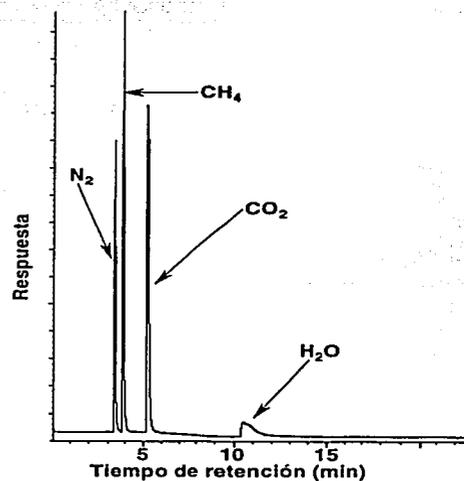
Una muestra obtenida después de 24 hrs de reacción (también a 350°C) indicó que las abundancias de CH_4 y CO_2 se habían invertido respecto al cromatograma de la figura 3.2 y al abrirse el reactor se encontraron carbonatos en las paredes del reactor. Aparentemente, el CO_2 diluido formó ácido carbónico que con los metales del vidrio *pyrex* precipitó como carbonato. Esta precipitación impidió la cuantificación de los productos finales.

La figura 3.3 representa un blanco cromatográfico y se obtiene al analizar el contenido de la columna. Los picos del N_2 y H_2O se presentan debido a su alta afinidad por la columna PoraPLOT-Q y a que el sistema de vacío no logra eliminarlos completamente mediante presiones de vacío de $\sim 1 \times 10^{-3}$ bar. No se detectaron CH_4 ni CO_2 en este análisis.



3.1

Figura 3.1 Cromatograma de la fase gaseosa después de una simulación hidrotermal con 1 bar de 10% N₂, 45% CO₂ y 45% CH₄ y 200 ml de agua tridestilada en un vaso de vidrio Pyrex después de 6hrs a 350°C y 1000 rpm. Columna poraPLOT-Q.



3.2

Figura 3.2. Cromatograma de una mezcla de 10% N₂, 45% CO₂ y 45% de CH₄. Columna poraPLOT-Q.

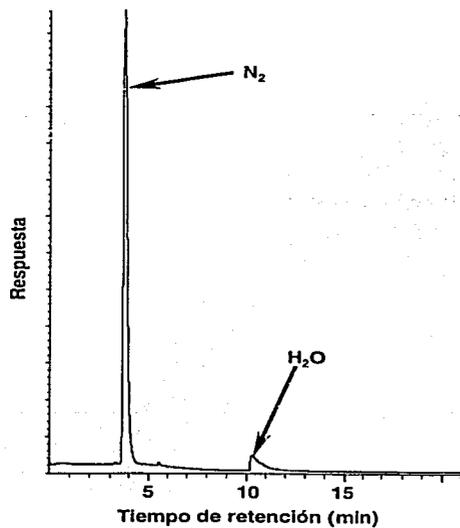


Figura 3.3 Cromatograma de la columna capilar de la columna cromatográfica PoraPLOT-Q.

2 Productos con mineral (pirita FeS_2)

La identificación de los compuestos se basó en el patrón de fraccionamiento de la molécula y para algunos casos se confirmó con el tiempo de retención. Los espectros de masas de los principales productos identificados en el presente trabajo se presentan en el apéndice E.

La figura 3.4. es el cromatograma de una muestra del experimento realizado con la mezcla gaseosa de 45% CH_4 , 45% CO_2 y 10% N_2 , en un ambiente hidrotermal a 350°C, 1000 rpm. Se muestran los compuestos identificados y son, en general, compuestos orgánicos como alcanos, alquenos, aromáticos y tioles. Estos productos se extrajeron con la ayuda de trampas frías, cuya disposición se presentó en la figura 2.4.

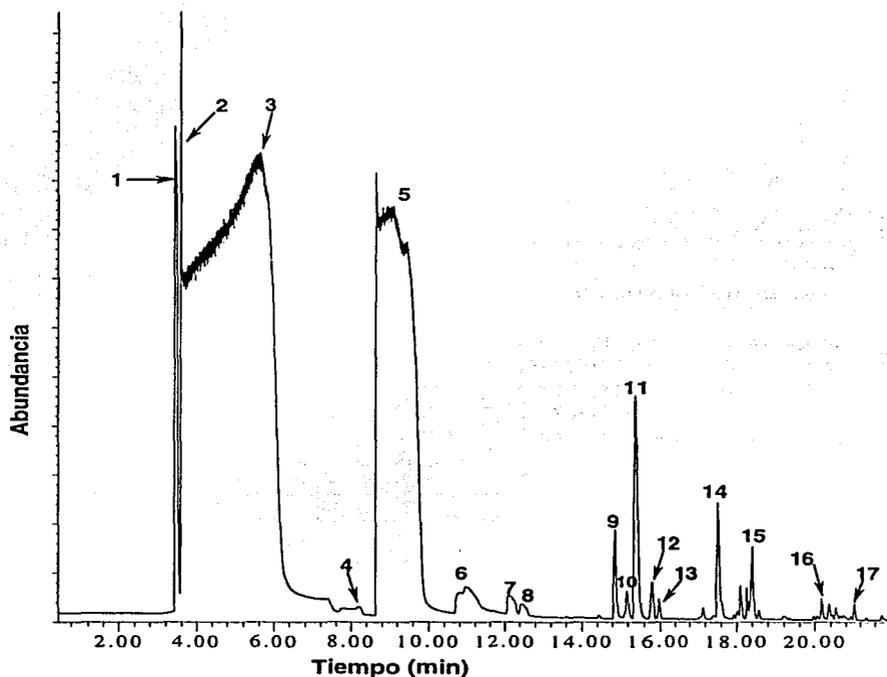


Figura 3.4. Cromatograma de la fase gaseosa después de una simulación hidrotermal con 1 bar una fase gaseosa de 45% CH_4 , 45% CO_2 y 10% N_2 , 200 ml de agua tridestilada y 3g de FeS_2 (pirita) después de 24hrs a 350°C y 1000 rpm. Columna poraPLOT-Q.

Compuestos identificados: 1) N_2 , 2) CH_4 , 3) CO_2 , 4) etano, 5) ácido sulfhídrico, 6) agua, 7) propeno, 8) propano, 9) metanotiol, 10) 2 metil -1 propeno, 11) 2 metil-propano, 12) buteno, 13) 2 metil -1propeno, 14) penteno, 16) hexano y 17) benceno.

Los cromatogramas de las figuras 3.6 y 3.7 muestran los productos resultantes después de someter una fase gaseosa de N_2 (100%) a condiciones hidrotermales. La figura 3.5 presenta los productos al incluir 3 g de pirita en la reacción y la figura 3.6 para el experimento sin pirita. En ambos cromatogramas se aprecia únicamente la presencia de N_2 y H_2O .

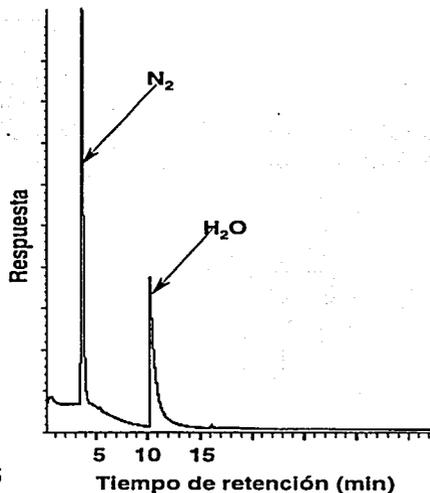


Figura 3.5. Cromatograma de la fase gaseosa después de una simulación hidrotermal con 1 bar una fase gaseosa de 100% de N_2 , 200 ml de agua tridestilada y 3g de FeS_2 (pirita) después de 24hrs a $150^\circ C$ y 1000 rpm. Columna poraPLOT-Q.

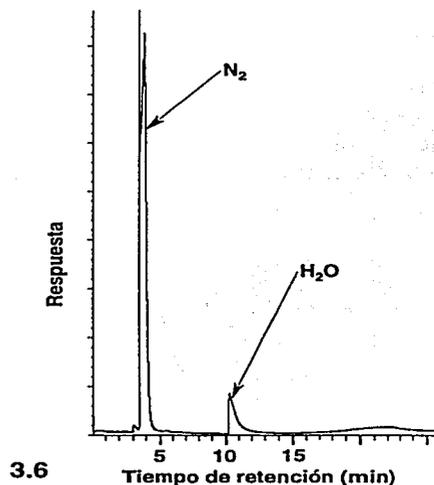


Figura 3.6. Cromatograma de la fase gaseosa después de una simulación hidrotermal con 1 bar de una fase gaseosa de 100% de N_2 y 200 ml de agua tridestilada después de 24hrs a $350^\circ C$ y 1000 rpm. Columna poraPLOT-Q.

2.1. Producción bajo diferentes temperaturas

La figura 3.7 representa la variación en la producción del conjunto de compuestos originados con pirita e identificados en función de la temperatura mediante la suma de sus áreas. Se representa también el área de éstos después de eliminar el producto más abundante (H_2S). La gran contribución del H_2S a la producción total, determinó que para los análisis entre los grupos químicos se excluyera a este compuesto, con el fin de reconocer la distribución de la producción en el resto de los productos (compuestos orgánicos) ya que sus contribuciones son pequeñas al compararse con la del H_2S .

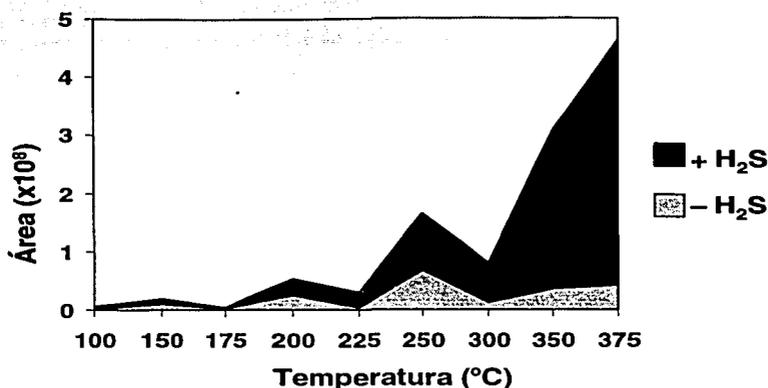


Figura 3.7. Gráfica de la variación en la producción (expresada en área) de los compuestos en función de la temperatura. Considerando el H₂S (+H₂S) y eliminándolo (-H₂S).

La tabla 3.1 presenta una lista de todos los compuestos identificados además de sus condiciones de producción y mayor rendimiento. Se encontró que los compuestos pertenecientes a los grupos alcoholes, cetonas y aldehídos, todos oxigenados, son los más abundantes a menores temperaturas (entre 150°C y 250°C). Estos compuestos darían origen a los compuestos encontrados a mayores temperaturas como los alcanos, alquenos y tioles.

Tabla 3.1. Lista de los compuestos producidos bajo condiciones hidrotermales con pirita (FeS₂) según su grupo químico.

Grupo	Nombre del compuesto	Fórmula condensada	Condiciones de producción	Condiciones de mayor abundancia	
				Mezcl a ^a	Temperatura ^b (°C)
Acidos	Ac.sulfhídrico	H ₂ S	N, R, O	N	375
Tioles	Metanotiol	CH ₃ SH	N, R, O	N	350
	Etanotiol	C ₂ H ₅ SH	N, R, O	O	350
	Propanotiol	C ₃ H ₇ SH	O	O	350
	Metil propanotiol	C ₄ H ₉ SH	O	O	350
Alquenos	Propeno	C ₃ H ₆	N, R	N	350
	2-metil 1-propeno	C ₄ H ₈	N, R, O	N	350
	Buteno	C ₄ H ₈	N, R	N	350
	Penteno	C ₅ H ₁₀	N, R, O	N	350

Grupo	Nombre del compuesto	Fórmula condensada	Condiciones de producción	Condiciones de mayor abundancia	
Alcanos	Etano	C_2H_6	N, R	N	375
	Propano	C_3H_8	N, R	N	375
	2 metil propano	C_4H_{10}	N, R, O	N	375
	Butano	C_4H_{10}	N	N	375
	Metil pentano	C_6H_{14}	N	N	200
	Hexano	C_6H_{14}	N	N	350
	Ciclohexano	C_6H_{12}	N	N	250
Aromáticos	Benceno	C_6H_6	N, R, O	N	375
	Metil benceno	C_7H_8	N, O	O	350
Alcoholes	Etanol	C_2H_5OH	N	N	250
Aldehídos y Cetonas	Propanona	CH_3COCH_3	N	N	250
	Acetaldehído	CH_3CHO	N	N	200
Éteres	Metil, metil éter	CH_3-O-CH_3	N	N	150

a) *Temperaturas:* entre 100 y 375°C.

b) *Tipos de mezclas:* N-neutra (45% CH_4 , 45% CO_2 y 10% N_2),
R-reductora (90% CH_4 y 10% N_2) y O-oxidante (90% CO_2 y 10% N_2).

La gráfica 3.8 presenta la variación de la contribución de los grupos: alcoholes, tioles, aldehídos-cetonas, alquenos y alcanos a la producción total en las temperaturas: 150, 250, 300 y 350°C. Se aprecia un cambio en la naturaleza de los productos, los grupos oxigenados son más abundantes a menores temperaturas y los grupos no oxigenados dominan a mayores temperaturas. Situación congruente con lo presentado en las tablas 3.1 y 3.2. La contribución de los compuestos aromáticos y éteres no se representan en esta gráfica debido a su baja producción a las distintas temperaturas. Ambos grupos, representarían el espacio entre la banda superior de la columna y la marca de 100%.

La figura 3.9 integra los resultados de la serie de experimentos realizados con 3g de pirita y la mezcla neutra (45% CH_4 , 45% CO_2 y 10% N_2) en función de la temperatura y el número de carbonos presentes en los compuestos. Se encontró que existe síntesis de compuestos orgánicos desde los 100°C y que alrededor de 250°C se presentan los mayores rendimientos, esta región de alto rendimiento corresponde a los compuestos oxigenados. Los mayores rendimientos corresponden primero a las moléculas de dos átomos de carbono y luego a las moléculas de cuatro carbonos.

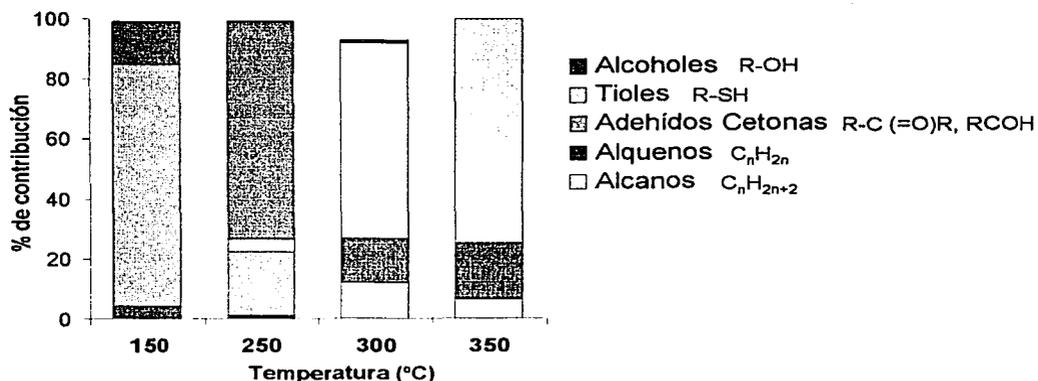


Figura 3.8. Contribución de los grupos: alcoholes, alquenos, alcanos, tioles, aldehídos y cetonas a la producción total de compuestos orgánicos bajo temperaturas de reacción: 150, 250, 300 y 350°C. Con una mezcla gaseosa N-neutra (45% CO₂, 45% CH₄ y 10% N₂). La suma de los compuestos aromáticos y éteres no están indicados y juntos completarían el 100%.

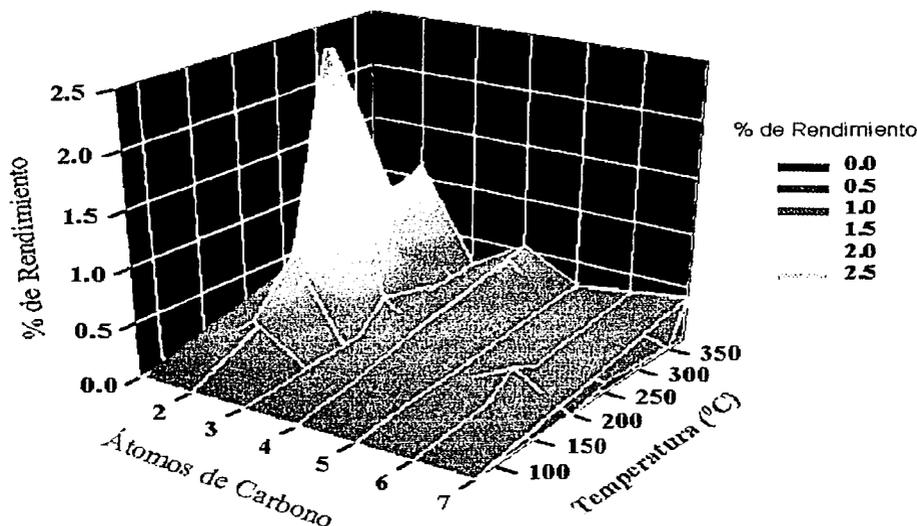


Figura 3.9. Comparación de los porcentajes de rendimiento de los compuestos de la fase gaseosa producidos a temperaturas entre 100 y 375°C. Los compuestos están agrupados según su número de átomos de carbono. El porcentaje está expresado considerando la fracción de CO₂ (45%) más CH₄ (45%) en 1 bar como la totalidad (6.76×10^{21} moléculas). Un rendimiento de 2.5% es equivalente a $\sim 1 \times 10^{20}$ moléculas. En esta gráfica no se incluye al H₂S esto permite reconocer la distribución de la producción entre los productos de menor de contribución.

Los compuestos de los grupos tioles, alcanos y alquenos son abundantes a elevadas temperaturas (figura 3.8). Es necesario recordar que en estos análisis no se incluyó H_2S (ácido sulfhídrico). La figura 3.10 representa el rendimiento del ácido sulfhídrico en función de la temperatura. Debido a que la calibración se realizó con hidrocarburos*, para la cuantificación del H_2S se supuso que correspondería al CH_4 (C1). Al igual que en los tioles, se consideró el número de moléculas de FeS_2 (pirita) en 3 g como la totalidad.

La figura 3.11 representa los cambios en la producción entre los compuestos oxigenados: propanona, etanol y acetaldehído. Los tioles más abundantes (metanotiol y etanotiol) se presentan con su producción en función de la temperatura en la figura 3.12. Debido a que son compuestos azufrados, el rendimiento se determinó con relación a las moléculas de FeS_2 en 3 g de pirita.

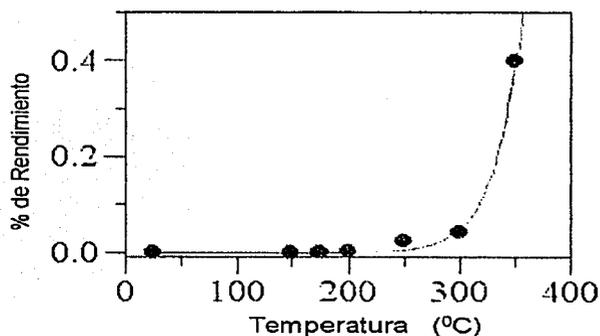


Figura 3.10. Rendimiento del ácido sulfhídrico (H_2S) en función de la temperatura. Para su cuantificación se supuso su detección por el cromatógrafo como un compuesto de 1 carbono. El porcentaje está expresado considerando 3 g de pirita (FeS_2) como la totalidad (3×10^{22} moléculas).

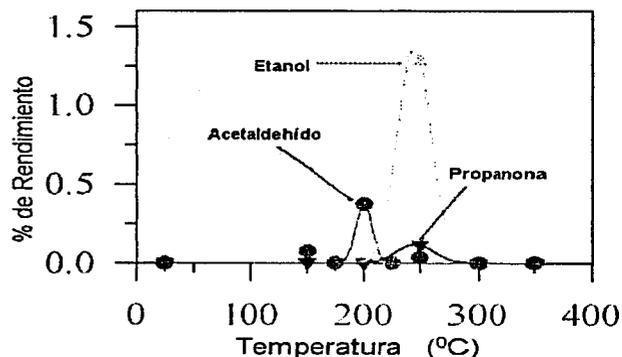


Figura 3.11. Rendimiento de los compuestos oxigenados acetaldehído (CH_3CHO), etanol (C_2H_5OH) y propanona (CH_3COCH_3) en función de la temperatura. El porcentaje está expresado considerando la fracción de CO_2 (45%) más CH_4 (45%) en 1 bar como la totalidad (6.76×10^{21} moléculas).

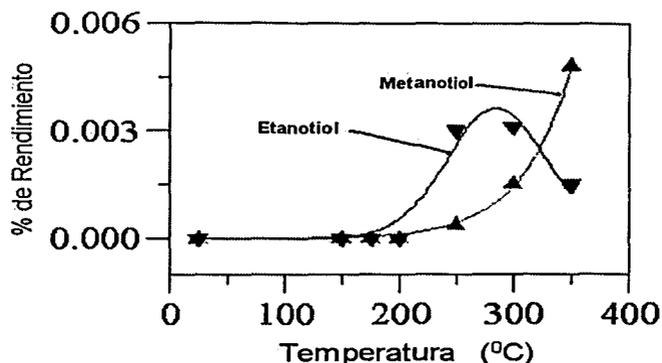


Figura 3.12. Rendimiento del metanotiol (CH_3SH) y etanotiol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) en función de la temperatura. El porcentaje está expresado considerando 3 g de pirita (FeS_2) como la totalidad (3×10^{22} moléculas).

La tabla 3.2 presenta las temperaturas a las que cada grupo es más abundante. Los alcoholes concentran en una sola temperatura (250°C) el 90% de su producción. Su distribución es muy heterogénea. Para el resto de los grupos se encuentra que en una sola temperatura se produce entre 38 y 52% de su producción total.

Tabla 3.2. Temperaturas de mayor rendimiento para los grupos químicos identificados

Grupo	Temperatura de mayor rendimiento ($^\circ\text{C}$)	Rendimiento entre varias temperaturas (%)
Tioles	375	52.1
Alquenos	350	41.5
Alcanos	375	44.4
Aromáticos	375	38.1
Alcoholes	250	90.6
Aldehídos y Cetonas	200	45.5
Éteres	150	43.9

Temperaturas: entre 100 y 375°C .

Composición de la mezcla gaseosa: 45% CH_4 , 45% CO_2 y 10% N_2

2.2. Producción bajo diferentes estados de oxidación

La figura 3.13 representa la integración de los resultados encontrados para los tres estados de oxido-reducción del carbono considerados en el presente trabajo: oxidante, neutro y reductor. En los tres se producen compuestos pertenecientes a los grupos: tioles, alquenos y alcanos. Al igual que en el análisis de la figura 3.9, las moléculas de dos, cuatro y seis átomos de carbono en ese orden son las más abundantes.

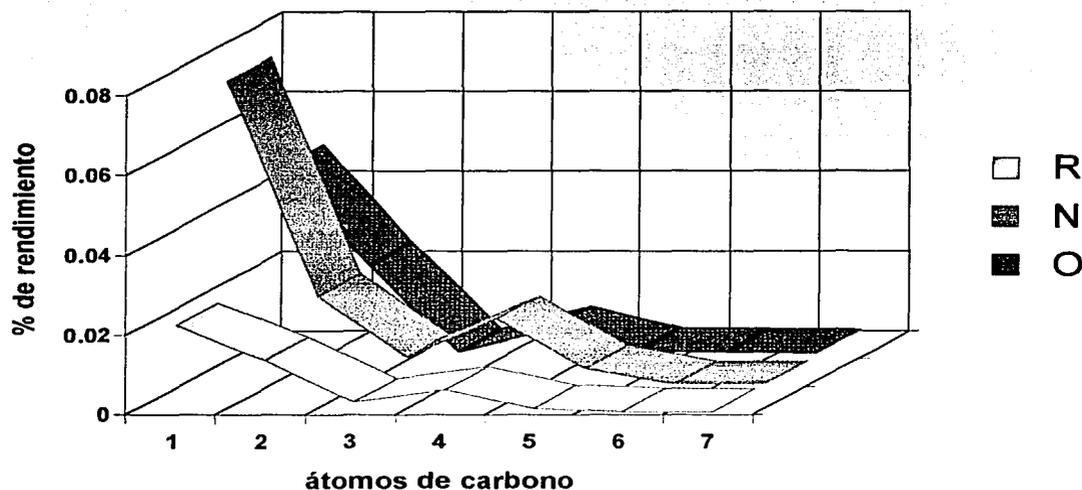


Figura 3.13. Comparación de los porcentajes de rendimiento de los compuestos de la fase gaseosa producidos a 350°C en función del estado de oxidación de la mezcla gaseosa. Los compuestos están agrupados por su número de átomos de carbono. El porcentaje está expresado considerando la fracción de CO₂ (90%), CH₄ (90%) o CO₂ más CH₄ (90%) en 1 bar como la totalidad (6.76×10^{21} moléculas). Un porcentaje de rendimiento de 0.5 es equivalente a $\sim 1 \times 10^{19}$ moléculas.

La figura 3.14 representa las diferencias entre las producciones para diferentes tipos de mezclas gaseosas, variando entre ellas la relación: CH₄/CO₂. Se encontró que la producción en una mezcla gaseosa con CH₄/CO₂=1 (N), es aproximadamente equivalente a la producción del resto juntas. Las producciones se compararon con el número de moléculas. La producción de compuestos orgánicos bajo condiciones oxidantes (CH₄/CO₂<<1) es mayor que bajo condiciones reducidas (CH₄/CO₂>>1).

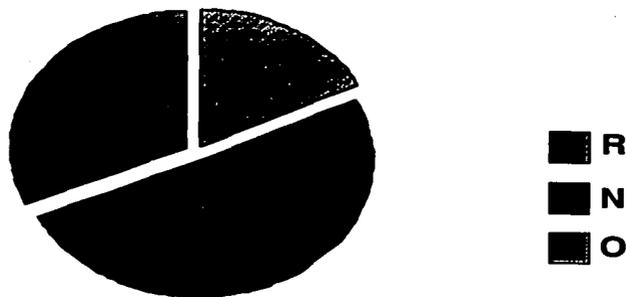


Figura 3.14. Comparación de la producción total de compuestos orgánicos entre experimentos realizados a una temperatura de 350°C y bajo diferentes estados de óxido reducción en la mezcla gaseosa: **N**-neutra (45% CH₄, 45% CO₂ y 10% N₂), **R**-reductora (90% CH₄ y 10%N₂) y **O**-oxidante (CO₂ 90% y 10%N₂). El área completa del círculo representa 1.5×10^{23} moléculas (en esta gráfica no se considera el H₂S).

Los grupos más abundantes (tioles, alquenos y alcanos) se tomaron como la totalidad y su distribución se presenta en la figura 3.15. La abundancia de los tioles aumenta con el estado de oxidación de la mezcla gaseosa. Los alcanos tienen un comportamiento inverso al de los tioles y los alquenos son desfavorecidos en un ambiente oxidante.

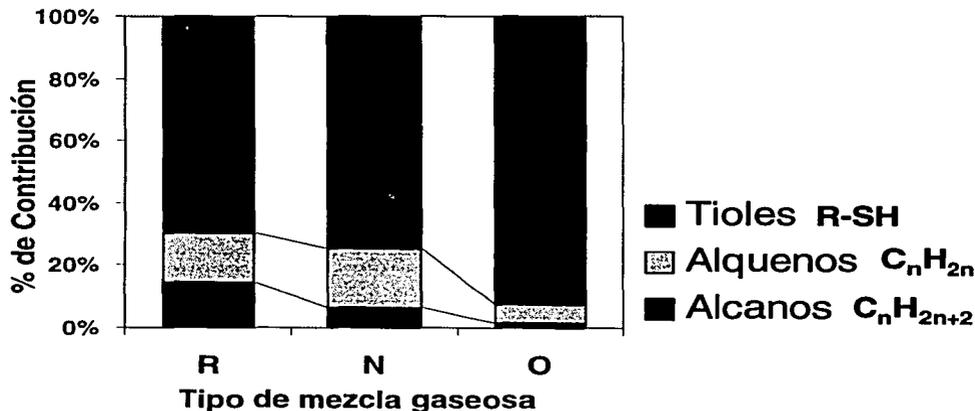


Figura 3.15. Contribución de los grupos: Alquenos, Alcanos y Tioles a la producción total de compuestos orgánicos con mezclas gaseosas de tipo: **R**-reductora (90% CH₄ y 10% N₂), **N**-neutra (45% CH₄, 45% CO₂ y 10% N₂) y **O**-oxidante (90% CO₂ y 10% N₂). Los tres a una temperatura de 350°C.

La figura 3.16 presenta la producción de H_2S entre los diferentes estados de oxidación, la producción de H_2S es favorecida bajo la relación $CH_4/CO_2=1$. Este compuesto no se consideró en la cuantificación total presentada en la figura 3.14.

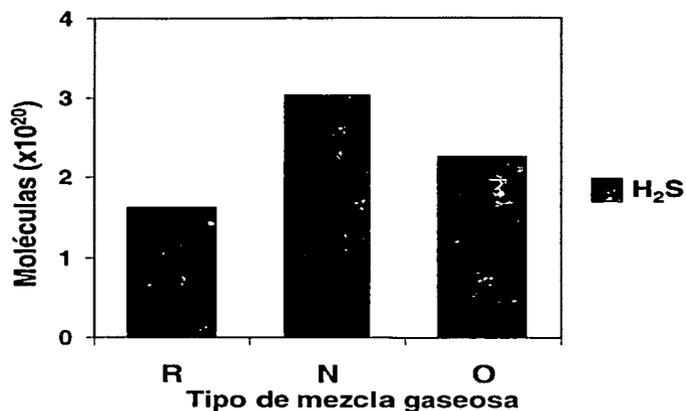


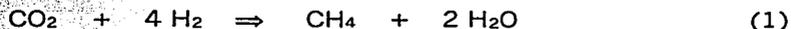
Figura 3.17. Comparación de la producción de H_2S entre experimentos realizados a una temperatura de $350^\circ C$ y diferentes estados de óxido-reducción de la mezcla gaseosa: N-neutra (45% CH_4 , 45% CO_2 y 10% N_2), R-reductora (90% CH_4 y 10% N_2) y O-oxidante (90% CO_2 y 10% N_2).

Capítulo 4. Discusión

1 Fluido hidrotermal sin mineral

Las áreas de los picos de los diferentes compuestos representados en los cromatogramas son directamente proporcionales a sus abundancias. La comparación entre áreas refleja cambios en las abundancias. Al comparar el cromatograma de un volumen inyectado de la mezcla gaseosa experimental (figura 3.1) obtenido de después de exponerse durante 6 horas a 350°C con una circulación constante de agua con otro cromatograma de la misma mezcla (45% de CO₂, 45% de CH₄ y 10% de N₂) sin someterse a condiciones hidrotermales, se encontró una inversión en las abundancias entre el metano y el dióxido de carbono (ver figura 3.2). Después de 24 horas de reacción el análisis de la fase gaseosa indica que el CO₂ perdió su dominancia. Al abrirse el reactor se observó su precipitación en forma de carbonatos. Aparentemente el CO₂ reaccionó en forma de ácido carbónico con los metales del vidrio Pyrex. Esta precipitación impidió la comparación cuantitativa de los productos. Se descartó un artefacto en la detección del CO₂ al realizarse un análisis cromatográfico del "contenido" de la columna de separación, en este cromatograma el CH₄ y CO₂ están ausentes (ver figura 3.3).

Este sistema indica que la interacción de un fluido hidrotermal formado por una mezcla gaseosa con una relación inicial de CH₄/CO₂ = 1 más N₂ y agua a 350°C, generará la oxidación del CH₄ hacia CO₂, la relación se representa CH₄/CO₂ < 1. El cambio en las abundancias se aprecia en el cromatograma de la figura 3.2. La oxidación de CH₄ a CO₂ se representa en la ecuación (1)



Un sistema hidrotermal con el carbono representado de la forma: CH₄/CO₂ < 1 es un sistema predominantemente reducido. El estado reducido mantenido por la fase mineral puede extenderse más allá de los 350°C, según confirmaron experimentalmente Horita y Berndt (1999) quienes realizaron un estudio relacionado con la síntesis de CH₄ desde CO₂ (en su forma disociada en agua HCO₃⁻) utilizando un mineral reductor (Ni₃Fe) y en su experimento control (sin el mineral) a 400°C reportan que no se forma el CH₄. Estos resultados a 350°C demuestran que mientras no exista una fuente externa de H₂, el equilibrio de la reacción (1) tenderá hacia la oxidación del CH₄.

2 Fluido hidrotermal con mineral (pirita FeS_2)

2.1. Producción de hidrocarburos, tioles y compuestos oxigenados

Para la siguiente etapa de experimentación se exploró la influencia de la pirita en la síntesis de productos orgánicos. Las identificaciones de los productos gaseosos del cromatograma del experimento de 350°C con un fluido hidrotermal compuesto de agua y la mezcla de gases 45% CO_2 , 45% CH_4 y 10% N_2 y 3g de pirita, indican la formación de hidrocarburos* y tioles (figura 3.4). Para confirmar la síntesis abiótica de estos compuestos orgánicos se realizó lo siguiente: Un experimento realizado con pirita y un fluido hidrotermal compuesto de agua y 1 bar de 100% de N_2 tiene como compuestos gaseosos resultantes N_2 y agua (figura 3.5). El experimento anterior descarta una contaminación originada por una mala limpieza de la pirita o un mal manejo del agua. Como segundo experimento control se preparó nuevamente un fluido hidrotermal compuesto de N_2 (100%) esta vez sin pirita para descartar una contaminación desde el reactor (figura 3.6). El cromatograma indica únicamente la presencia de N_2 y agua.

2.2. Efecto de la temperatura

Una vez descartada la contaminación del equipo como fuente de los compuestos orgánicos, fue necesario realizar un estudio sobre la sucesión de los grupos químicos entre los compuestos orgánicos al variar la temperatura. Este estudio aporta información sobre la estabilidad de cada especie en función de la temperatura y ayuda a generar una propuesta sobre las vías de síntesis para los hidrocarburos* y tioles encontrados a 350°C . Por ejemplo, los alcoholes se presentan principalmente a bajas temperaturas y su producción se concentra en 250°C , situación que los revela como un grupo intermedio muy inestable.

Al comparar las áreas, proporcionales a la producción, para varias temperaturas (figura 3.7), se encontró que a 250°C se presenta la principal producción de compuestos orgánicos al compararse con la producción a mayores temperaturas. Se trata de una confirmación experimental para las predicciones de la estabilidad de compuestos orgánicos entre los ambientes hidrotermales de las ventilas axiales y de los flancos (ver figura 1.7). Estas predicciones describen una mayor estabilidad de los compuestos orgánicos en las ventilas de los flancos, además indican que el factor determinante de este comportamiento es la temperatura más que la composición del fluido hidrotermal (ver resumen en Karl, 1995). Lo anterior cambia la visión de un ambiente hidrotermal de bajas temperaturas pobre en compuestos orgánicos, propuesto para la mayoría de los ambientes hidrotermales de Europa, al tomar en cuenta el flujo de calor promedio del satélite y compararlo con el estimado para la Tierra (ver tabla 1.14).

2.3 Mecanismos de síntesis

2.3.1. Mecanismo Fisher-Tropsch

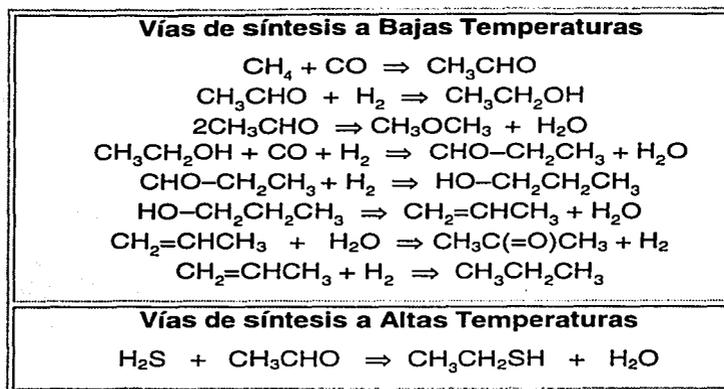
El mecanismo Fisher-Tropsch se utiliza industrialmente para producir compuestos de los grupos alcanos, alcoholes, aldehídos, cetonas y aromáticos, mediante la hidrogenación catalítica del CO. Generalmente se utilizan como catalizadores de esta reacción: Fe, Co, Ni y Ru. La reacción (2) representa la expresión del mecanismo Fisher-Tropsch para la síntesis del octano. La producción de CO dependerá de la oxidación de CH₄ determinado por el equilibrio de la reacción (3) (Miller & Orgel, 1974).



Las primeras detecciones de hidrocarburos* originados abióticamente en sistemas hidrotermales *in situ* se relacionaron con el mecanismo de síntesis tipo Fisher-Tropsch *FTT* (Holm & Charlou, 2001). Aunque existían contradicciones debido a que la catálisis de hidrocarburos se concebía inhibida por las especies H₂O y H₂S y a que su intervalo de eficiencia se presentaba hasta los 300°C (Miller & Orgel, 1974), recientemente se demostró experimentalmente la formación de lípidos mediante el mecanismo *FTT* en un medio acuoso (Rushdi & Simoneit, 2001). El presente trabajo confirma la síntesis de una amplia variedad de hidrocarburos, bajo un mecanismo análogo al Fisher-Tropsch *FTT*.

La tabla (tabla 4.1) presenta las vías de síntesis propuestas en el presente trabajo para el origen de algunos de los hidrocarburos y tioles encontrados y listados en la tabla 3.1. Para el crecimiento en carbonos y oxigenación de los compuestos se propone la adición de un CO y esta vía es una variante del mecanismo de reacción *FTT*.

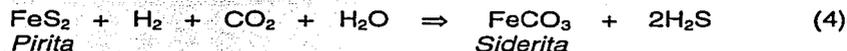
Tabla 4.1. Vías de síntesis de algunos de los productos encontrados.



2.3.2. Compuestos intermediarios

Los mecanismos de reacción FTT dependen de la catálisis de la síntesis de CO al oxidarse el CH_4 (ver reacción 3). La presencia de la pirita fue el factor que determinó la oxidación de CH_4 hacia CO, evento que ocurriría al acoplarse a la reducción de la pirita. La síntesis de CO se dedujo después de comparar los productos de experimentos realizados sin pirita (sin síntesis de compuestos orgánicos, ver figura 3.3) con los de experimentos realizados con pirita (con compuestos orgánicos en todos los casos, ver las figuras 3.10 y 3.15).

Un ejemplo de las probables reacciones que sufriría la pirita es la reacción (4). Las reacciones en las que participa la pirita han sido descritas, principalmente, enfatizando su capacidad de reducir el ambiente. Sin embargo, Seewald (2001) ha señalado que la oxidación de la pirita es un medio efectivo de consumo de H_2 generado por la oxidación de hidrocarburos.



El CO no se presenta en el cromatograma 3.4 porque, probablemente, su pico principal coeluye con el N_2 debido a que ambos tienen una masa de 28 uma. El formato (HCOO^- , forma hidratada del CO) es otro compuesto propuesto anteriormente como intermediario para la síntesis de hidrocarburos* por Horita y Berndt (1999), quienes reportan la formación de CH_4 desde CO_2 (en su forma acuosa: HCO_3^-) con el Ni_3Fe como agente reductor. Los autores discuten la ausencia de CO y proponen que el formato es el intermediario de los hidrocarburos, debido a que bajo condiciones hidrotermales es termodinámicamente más estable que el CO. El formato no se detectó en los presentes experimentos, sin embargo, no se descarta su presencia porque se analizó únicamente la fase gaseosa.

2.3.3. Ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos no se detectaron en la fase gaseosa a pesar de ser encontrados por Rushdi y Simoneit (2001) y estimados en abundancia por Shock (1996) bajo las condiciones de temperatura abarcadas en el presente trabajo. Reconociendo que la solubilidad de los primeros cuatro ácidos en el agua es elevada a 25°C (las temperaturas de extracción fueron de ~21°C) y que sus puntos de ebullición (entre 100.5°C y 164°C) son superiores a 100°C, el punto de ebullición del agua (Solomons, 1996), se sugiere que los ácidos carboxílicos se produjeron y no se detectaron porque se encontraban en la fase líquida de los productos.

2.3.4. Compuestos oxigenados

Como se aprecia en la figura 3.11, la región entre 150 y 225°C favorece la síntesis de compuestos oxigenados y no se extiende más allá de 300°C. Suponemos que su desaparición es resultado de deshidrataciones, adiciones de CO o hidrogenaciones como se representa en la tabla 4.1. La presencia de compuestos oxigenados dependerá de la presencia de CO y H₂, compuestos generados en el medio debido a la influencia de la pirita en la reacción (3). El acetaldehído precede al etanol y la propanona (figura 3.11) y sería el compuesto que originaría además de éstos compuestos al 2-metil 1-propeno y éter dimetílico. Estos compuestos serían segundos intermediarios de alcanos, alquenos y tioles encontrados a mayores temperaturas. El presente estudio aporta evidencias experimentales sobre el papel de los aldehídos intermediarios durante la síntesis de hidrocarburos*, que había sido propuesto en estudios teóricos realizados por Schulte y Shock (1993).

Los compuestos oxigenados se encontraron a temperaturas máximas de 200 a 250°C y son mayores a las reportadas experimentalmente por Rushdi y Simoneit (2001), quienes sometieron una mezcla de ácido oxálico (C₂H₂O₄) a condiciones hidrotermales (a temperaturas >150°C se descompone en CO₂, CO, H₂ y H₂O). Los autores reportan que la producción total de alcoholes, cetonas, aldehídos y alquenos tiene un máximo entre 150 y 200°C. Este estudio tiene el inconveniente de desconocer la composición exacta de la fase gaseosa original. Sin embargo, al comparar la región máxima de síntesis de compuestos oxigenados detectados en el presente trabajo con la de alcoholes y cetonas en un trabajo teórico de Shock (1996) sobre la distribución de los compuestos orgánicos a diferentes temperaturas, se observa que los picos de síntesis (experimental) quedan dentro de los máximos teóricos (entre 100 y 300°C). Es necesario mencionar que esta comparación no es absoluta ya que las estimaciones de Shock corresponden al estado de oxido-reducción determinado por el sistema FMQ (fayalita, magnetita y cuarzo, ver apéndice C).

2.3.5. Alquenos, alcanos y aromáticos

Los alquenos y alcanos después de los tioles se encontraron como los grupos más abundantes a mayores temperaturas (figura 3.8 y tabla 3.2). Los modelos de síntesis de compuestos orgánicos realizados por Shock (1996 y 1997) no

consideran los compuestos aromáticos ni alcanos. En el caso de los alquenos en el reporte de 1997 se determina una producción de alquenos de $\leq 5\%$ a 200°C . El presente trabajo presenta evidencia experimental de síntesis de alcanos y alquenos a mayores temperaturas ($\geq 375^\circ\text{C}$).

La estabilidad de los compuestos aromáticos a elevadas temperaturas explica el que su rendimiento haya tenido un máximo a 375°C (tabla 3.2). Como antecedente de síntesis de compuestos aromáticos, Yanagawa & Kobayashi (1992) describen un experimento realizado para simular un volcán submarino, desde una mezcla H_2O (90%) NH_3 (5%) y CH_4 o CO (5%) expuesta a temperaturas entre 1100 y 1200°C , en el que encuentran hidrocarburos aromáticos y PAH (hidrocarburos aromáticos policíclicos). La síntesis de compuestos aromáticos ha sido estudiada de manera teórica por Zolotov y Shock (2000) quienes proponen su síntesis desde temperaturas de $\sim 150^\circ\text{C}$ en un sistema determinado por las condiciones del arreglo mineral FMQ (fayalita, magnetita y cuarzo, ver apéndice C).

2.3.6. Tioles

La síntesis de H_2S (ácido sulfhídrico) es favorecida a elevadas temperaturas, como se aprecia en las figuras 3.7 y 3.10 depende de la oxidación de la pirita. Esta síntesis ocurre probablemente a través de la reacción (4). El comportamiento en la producción del H_2S determina que la síntesis de tioles aumente con la temperatura (figura 3.8), el etanotiol tiene un pico en 300°C , mientras que el metanotiol continua en aumento más allá de 350°C .

La síntesis de tioles ha sido reportada experimentalmente en sistemas que involucran sulfuros de hierro en presencia de CO (Cody *et al*, 2000). El CO generaría formaldehído o acetaldehído y éstos reaccionarían con el H_2S , formando tioles como se presenta en la tabla 4.1. La reacción de aldehídos con H_2S ha como precursores de tioles sido propuesta previamente para tioles cíclicos por Simoneit (1995) pero Simoneit no reporta la síntesis de tioles acíclicos.

3 Efecto del estado de oxidación

La mezcla hasta aquí considerada para los experimentos presenta una concentración equivalente entre el CH_4 y CO_2 . El estado de oxidación en los gases emanados del magma es un factor determinante en la síntesis de compuestos orgánicos. Generalmente, se concibe a los ambientes oxidantes con menor potencial de síntesis orgánica al compararse con los reductores. Un ejemplo de esto son los estudios de síntesis de aminoácidos con descargas eléctricas como fuente de energía y variando la fuente de carbono entre CH_4 , CO y CO_2 con la presencia de H_2 y N_2 . En estos experimentos se ha demostrado que el CH_4 es la fuente de carbono más eficiente para la síntesis mejor de compuestos orgánicos, especialmente de

aminoácidos (Miller, 1992). Este comportamiento no se cumple en un ambiente hidrotermal ya que la síntesis de hidrocarburos* sigue ocurriendo con el carbono en su forma más reducida (CH₄) y en su forma más oxidada (CO₂). De estos dos compuestos el CO₂ es la fuente de carbono más productiva (figura 3.14). La distribución de compuestos según su número de carbonos a 350°C se mantiene, es decir, en los tres casos las moléculas de dos, cuatro y seis carbonos son las más abundantes (figura 3.13). El pico observado en la figura 3.9 a 350°C se prolonga a los otros estados de oxidación, generando los pliegues. Los grupos dominantes en los tres estados de oxidación a 350°C son tioles, alcanos y alquenos.

3.1. Alcanos y alquenos

Los alcanos y alquenos son los estados más reducido y medianamente reducido del carbono, respectivamente, siendo los alquinos otro estado intermedio y el CO₂ el estado más oxidado. Así que la presencia de alcanos y alquenos estará en función del nivel de H₂ presente en el medio. El H₂ presente en el medio dependerá, principalmente, de la interacción entre los minerales del medio y el agua; en un ambiente reductor predomina la reducción del agua por el mineral (Andrews *et al*, 1996), para el caso de la pirita se presentarían reacciones como (5). Esta situación explica la mayor abundancia de alcanos y alquenos en condiciones reductoras (ver figura 3.15). Mientras que en un ambiente oxidado la presencia de pirita implicaría menos H₂ al favorecerse la ruptura del agua en O₂ y H₂ (Andrews *et al*, 1996) y posiblemente compuestos como los generados por la reacción 1 (CO₂ y H₂) participarían en reacciones como (4). Así que los alcanos se presentan en menor abundancia bajo condiciones oxidantes.



Esta relación entre alquenos y alcanos no ha sido estudiada en sistemas hidrotermales y como antecedente existe un estudio realizado por Zolotov y Shock (2000) enfocado a evaluar potencialidad de la síntesis de alcanos y PAHs desde H₂ CO, CO₂ durante erupciones volcánicas al entrar en contacto con el agua. Zolotov y Shock reportan que para valores elevados de la relación H/C, los hidrocarburos* más reducidos (alcanos) serán más estables. Su estudio también indica que la síntesis de hidrocarburos desde CO es siempre más favorecida energéticamente que desde CO₂, por lo que proponen que el CO₂ participa en la formación de hidrocarburos con el CO como intermediario (reacción 6) y el CO se reduce hacia CH₄ mediante la reacción (3). Lo anterior explica el que la relación *alcanos+alquenos/tioles* (ver figura 3.16) aumente en un ambiente reducido (con CH₄ hacia CO) que en un ambiente oxidado (CO₂ hacia CH₄ y después hacia CO). Los hidrocarburos se originarían en los tres casos de oxidación por las vías de síntesis de la tabla 4.1.



3.2. Tioles

La síntesis de tioles, al requerir H_2S para su formación (tabla 4.1) son más abundantes bajo condiciones oxidantes. La síntesis de H_2S depende de la oxidación de la pirita (reacción 4). Se trata de una reacción que implica el consumo de CO_2 y al ser mayoritario este compuesto aumenta la síntesis de H_2S y tioles. En cambio, en un ambiente reductor la síntesis de tioles dependerá de la oxidación del CH_4 hacia CO_2 para generar el H_2S . Este comportamiento es congruente con las producciones encontradas para el H_2S bajo los tres estados de oxidación (ver figura 3.17), el H_2S es más abundante en un ambiente oxidante (con CO_2 disponible) comparado con un ambiente reductor (donde es necesaria la oxidación del CH_4 hacia CO_2). La disponibilidad de H_2 limita la producción de H_2S en el ambiente oxidante. El H_2 en la mezcla neutra ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$) provendría de reacciones como (5) y desde la oxidación del CH_4 en CO o CO_2 a través de las reacciones (1) y (3) respectivamente. Lo anterior determina que la producción de H_2S en la mezcla neutra sea la más elevada al tener CO_2 y H_2 disponibles (figura 3.16).

4 Síntesis abiótica de hidrocarburos

La síntesis abiótica de hidrocarburos* había sido propuesta debido a la detección *in situ* de: hidrocarburos de cadena larga (Sugisaki & Mimura, 1994 y Holm & Charlou, 2001), de cadena corta como el etano y propano (Kelley, 1996) y compuestos aromáticos (Simoneitt, 1992). Sin embargo, su presencia se había relacionado con la descomposición de material orgánico ya que los alcanos de cadena corta y aromáticos serían la forma de carbono más estable por la alteración de las membranas lipídicas y esteroides, siendo los ácidos carboxílicos un estado intermedio. Lo anterior entre 150 y 300°C y a temperaturas superiores éstos compuestos generarían CH_4 y benceno (Simoneitt, 1992). Los estudios de descomposición del material orgánico han sido de utilidad para aprovechar a los n-alcános, metil-alcános y compuestos aromáticos como biomarcadores en sedimentos fosilizados (Summons *et al.*, 1996). Un estudio que cuestiona el origen biológico de los hidrocarburos es el de Horita & Berndt (1999) al demostrar la síntesis abiótica del etano y propano. Además, encuentran que los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CH_4 en relación con el CO_2 dentro de la relación: $\text{CH}_4/\text{Etano}+\text{Propano}$, son comparables a los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CH_4 de origen microbiano. Una herramienta utilizada para reconocer hidrocarburos de origen abiótico es el marcaje isotópico de Sherwood-Lollar y coautores (2002), quienes encontraron un patrón aplicado a alcanos C_1-C_4 . Sherwood-Lollar y coautores advierten que la materia orgánica tiene un patrón de ruptura preferencial de los enlaces $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ sobre los $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$. El patrón anterior les permitió identificar a alcanos C_1-C_4 como abióticos después de extraerlos de una mina de origen volcánico. Los autores proponen su síntesis mediante el mecanismo Fischer-Tropsch y procesos de serpentización. A pesar de

los avances en el conocimiento de la síntesis abiótica de alcanos, los estudios no han sido enfocados a la síntesis de compuestos orgánicos de los grupos alquenos, aromáticos y oxigenados.

5 Hidrocarburos en Europa

La síntesis de hidrocarburos en Europa ocurriría desde condiciones reducidas de la fase gaseosa, estado propuesto para momentos tempranos o presentes (Gaidos *et al.* y Zolotov & Shock 2001a) hasta oxidantes en momentos recientes (Zolotov & Shock, 2001b y McKinnon & Shock, 2001).

Se han presentado evidencias experimentales de la síntesis de hidrocarburos* en los ambientes hidrotermales de Europa. Una vez confirmada su producción, es conveniente discutir su estabilidad ante algunos de los factores físicos esperados para el océano de Europa.

5.1. Temperatura

Los compuestos identificados tienen desde uno hasta siete átomos de carbono (ver figuras 3.9 y 3.13). De estar presentes compuestos con menos de 10 átomos de carbono (de bajo peso molecular) en un ambiente hidrotermal, Simoneit (1993) predice que éstos se escaparían y preservarían rápidamente. Además, la disminución en la constante dieléctrica* del agua (disminuye 11 veces entre 25 y 400°C) favorece la estabilidad de los compuestos orgánicos porque a elevadas temperaturas serán más solubles en agua y debido a la circulación hidrotermal serán acarreados hacia regiones de menor temperatura, separándose del agua y formando pequeñas gotas al disminuir su solubilidad (Shock, 1992).

5.2. Presión

El modelo que estima el efecto de la presión elevada, característica del fondo oceánico, sobre la estabilidad de los hidrocarburos es el de Zolotov y Shock (2000) enfocado a volcanes submarinos. Los autores predicen una estabilidad de los hidrocarburos a la profundidad del océano en Europa mayor que a la profundidad máxima del océano en la Tierra.

6 Hidrocarburos como fuente de energía

Al proponerse un mecanismo para el sostenimiento de la vida, éste deberá satisfacer, principalmente, dos aspectos: ser autótrofo y ser lo suficientemente *exotérmico* como para provocar la formación de al menos un *ATP* (ver apéndice F).

La cantidad de energía obtenida por los organismos desde un sustrato se refleja en su rendimiento celular¹¹. Con oxígeno presente, el valor de *Y* con glucosa como sustrato es 0.4, mientras que con octadecano *Y* es 1.49. Estas diferencias indican que el metabolismo capaz de degradar hidrocarburos* es más antiguo que el metabolismo capaz de degradar glucosa (Maier *et al*, 2000).

Existen organismos terrestres que utilizan energía geoquímica para satisfacer todos sus requerimientos energéticos y se les puede encontrar en los ambientes hidrotermales o en los sitios termales (*hot springs*). Sin embargo, este tipo de ecosistemas se suponen dependientes de los oxidantes de la superficie, generados por la fotosíntesis. Debido a que la mayor parte de la energía disponible en las ventilas hidrotermales proviene de metabolismos aeróbicos, su habitabilidad se consideró dependiente del flujo de oxidantes de la superficie por procesos de difusión (Gaidos *et al*, 1999) o del reciclamiento de la corteza* (Chyba, 2000a). Previamente, se había propuesto la existencia de comunidades basadas en el consumo de H_2 por metanogénesis (Kral *et al*, 1998), idea comprobada recientemente con la detección de una comunidad perteneciente a sitios termales de Idaho, Estados Unidos, en donde los organismos metanógenos¹² son mayoría y que viven con niveles pobres de carbono orgánico. El descubrimiento anterior representaría una comunidad análoga a las comunidades "primordiales" en la Tierra y en Europa, es decir, independientes del oxígeno y de la materia orgánica (Chapelle *et al*, 2002).

La demostración experimental de síntesis abiótica de hidrocarburos en ambientes hidrotermales, es reforzada con la detección de hidrocarburos* de cadena larga *in situ* (Holm & Charlou, 2001). Al combinar lo anterior con la confirmación de la degradación de hidrocarburos por parte de hongos y bacterias en un amplio intervalo de condiciones de temperatura, pH, salinidad, presión y potencial redox¹³ (Margesin & Schinner, 2001 y Trotsenko & Khmelenina, 2002), el

¹¹ Tasa que representa la masa celular producida sobre el sustrato consumido. Expresado como *Y* por su definición en inglés (Maier *et al*, 2000).

¹² Las secuencias aisladas de sitios termales en Idaho indican que en la base de las comunidades se encuentran organismos cuyas secuencias de DNAr los relacionan filogenéticamente a organismos metanógenos (Chapelle *et al*, 2002).

¹³ Por ejemplo, la degradación de hidrocarburos se ha detectado a temperaturas desde -2 hasta 80°C, niveles de pH desde 3 hasta 10, salinidades (NaCl) de 30% p/v y presiones de 51.5 MPa (Margesin & Schinner, 2001).

presente trabajo propone la existencia de comunidades basadas en la degradación de hidrocarburos en el fondo oceánico de Europa. Esta idea es fortalecida con el aislamiento de eubacterias y arqueobacterias físicamente asociadas a hidrocarburos volátiles, provenientes de infiltraciones frías (*cold seeps*) en el Golfo de México (Lanoil *et al* , 2001). Lanoil y coautores proponen para estas bacterias, un metabolismo basado en la oxidación anaeróbica del metano y otros hidrocarburos. Este tipo de metabolismo lo realizan en condiciones de temperatura bajas (alrededor de 0°C) y presiones elevadas (correspondientes a 540 m de profundidad). La mayoría de las arqueobacterias que Lanoil y colaboradores aislaron, pertenecen al grupo *Methanosarcinales*, quienes son las únicas arqueobacterias capaces de utilizar acetato, metanol y otros sustratos (además del CO₂) para cumplir la metanogénesis.

Las reacciones de biodegradación se conciben como series de reacciones de óxido-reducción mediante las cuales las bacterias aprovechan el elevado estado de reducción de los hidrocarburos. La cantidad de energía obtenida por las células será dependiente del aceptor de electrones. La figura 4.1 muestra los potenciales de reducción de posibles aceptores de electrones presentes en el océano de Europa CO₂ (McCollom, 1999), SO₄²⁻ (Kargel *et al*, 2000; Carlson, *et al*, 2002) y O₂ (Cooper *et al*, 2001; Chyba & Hand, 2002), según su potencial de reducción y los mecanismos de degradación de hidrocarburos propuestos en el presente trabajo. La distribución de las comunidades según su metabolismo está relacionada directamente con la energía disponible del medio. Esto ha sido confirmado mediante estudios de diversidad microbiana enfocados a la degradación de hidrocarburos* en sedimentos marinos (Spormann & Widdel, 2000 y Dojka *et al*, 1998) y en glaciares árticos (Skidmore *et al*, 2000) que demuestran una sucesión espacial entre los metabolismos: oxidación de hidrocarburos (oxígeno), degradación anaeróbica de nitratos, sulfatos y metanogénesis, en función de la disponibilidad de los aceptores de electrones.

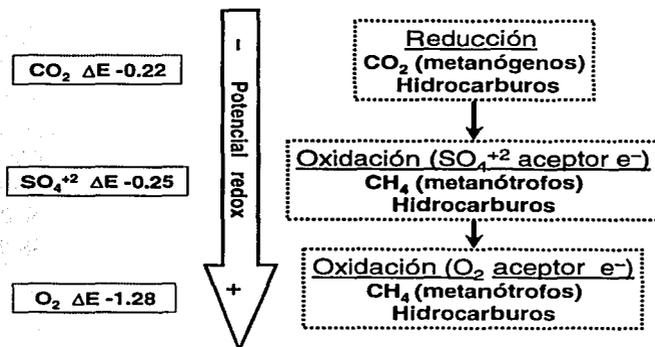


Figura 4.1. Mecanismos propuestos para la obtención de energía desde hidrocarburos*, datos tomados de Maier y coautores (2000). El potencial de reducción se relaciona directamente con la energía libre a través de la relación $\Delta G^{\circ} = -nF \Delta E_0'$ (ver apéndice F).

6.1. Oxidación de hidrocarburos, oxígeno como aceptor de electrones

Los trabajos relacionados con la generación de oxidantes en la corteza, desde la ruptura del agua por fotólisis por la presencia de partículas cargadas provenientes del campo magnético de Júpiter o por el decaimiento del ^{40}K presente en la corteza* del satélite, implican para Chyba y Hand (2001) la presencia de oxígeno en el océano con una concentración de ~ 20 mM O_2 .

El oxígeno es el oxidante que participa en las reacciones de degradación de compuestos orgánicos, incluyendo los hidrocarburos*, con mayor potencial energético¹⁴ (ver figura 4.1). Por ejemplo, durante la respiración aeróbica heterotrófica* (ruptura de glucosa hacia CO_2), representada por la reacción (8). La energía liberada por la oxidación de glucosa es capaz de sintetizar 38 moléculas de ATP, mientras que en un ambiente anaeróbico con el mismo sustrato las levaduras generan 2 moléculas de ATP (Voet & Voet, 1995).



Al ser probable la existencia de zonas con una concentración de oxígeno de ~ 640 mM, estimación de Cooper y coautores (2001) y debido a que la degradación aeróbica de hidrocarburos se ha reportado en ambientes con niveles de oxígeno desde $\sim 1\%$ de su saturación, equivalente a 0.096 mg/l (0.003 mM, Maier *et al*, 2000), es válido esperar comunidades dependientes de la degradación aeróbica de hidrocarburos* que acoplen esta degradación a la síntesis de ATP. La tabla 4.2 presenta algunos organismos en los que se ha reportado la degradación aeróbica de hidrocarburos (incluyendo el metano). Este metabolismo ha sido detectado entre organismos procariontes y eucariontes (ver tabla 4.2) quienes coinciden en utilizar a la enzima monooxigenasa durante las etapas iniciales de degradación (Watkinson & Morgan, 1990).

Las aguas de la Antártica tienen una comunidad microbiana de 10^6 células/ml, generalmente, una fracción de estas comunidades es capaz de degradar hidrocarburos*. Estas bacterias representan, en promedio, el 0.001% de la comunidad (en muestras no contaminadas) y en la superficie, después de varias semanas de suministro de hidrocarburos, pueden llegar a ser el 95% . Su respuesta evidente después de la adición de hidrocarburos, indica que la disponibilidad de sustratos tiene un papel importante en el crecimiento de la comunidades (Delille *et al*, 1997) y ejemplifican, para el caso de Europa, la importancia que tendrían los hidrocarburos en el sostenimiento de la vida.

Se ha encontrado que el nitrógeno, el fósforo y posiblemente el contenido de agua son los recursos limitantes de las bacterias que degradan aeróbicamente los hidrocarburos* en suelos la Antártica (entre 0 y 20°C), ya que al adicionarles

¹⁴ Chyba y Phillips (2002) generalizan un desprendimiento energético de 474 kJ/mol por cada mol de O_2 .

nitrógeno y fósforo, aumenta la biodegradación de los n-alcenos (Aislabie *et al*, 1998). La presencia de este metabolismo entre diferentes grupos taxonómicos (ver tabla 4.2) junto con el hecho de que al comparar el rendimiento celular de la oxidación del octadecano sea mayor al de la glucosa, soporta la idea de que la degradación de hidrocarburos apareció en tiempos tempranos en la historia de la vida (Spormann & Widdel, 2000).

Sin embargo, se ignora si el material formado en la superficie alcanza el océano (incluyendo el material oxidante) y si ocurre esto con que tasa lo logra. Además, las predicciones sobre la cantidad de O₂ que alcanza el océano, tanto la de Chyba y Phillips (2000) como la de Cooper y coautores (2001), se basan en una geología en la que el reciclamiento depende principalmente de la ruptura de la corteza*, originando crestas y regiones caóticas (Chyba & Phillips, 2000). Los autores reconocen que sus predicciones no consideran el diapirismo como causa de estos rasgos, apreciado recientemente como la explicación más probable (Cordero-Tercero, 2002). Además, será necesario recalcular el O₂ que atravesaría la corteza de hielo, pero debe ser menor al que predicen ambos grupos ya que suponen una corteza de hielo de 10 km de espesor, tres veces más delgada que la estimada recientemente por cráteres de impacto (Schenk, 2002).

Tabla 4.2. Ejemplos de algunos organismos análogos para los ambientes hidrotermales en Europa.

Tipo de metabolismo	Organismos
<p align="center">Metanogénesis</p>	<p>Bacterias</p> <p><u>CO₂ como sustrato</u> <i>Methanobacterium</i> sp.¹, <i>Methanosarcina</i> sp.¹, y <i>Methanococcus</i> sp.¹, especie relacionada con el género <i>Methanothermus</i>² especie relacionada con el género <i>Methanosaeta</i>²</p> <p><u>Hidrocarburos como sustrato</u> especie no determinada³</p>
<p align="center">Oxidación aceptor de electrones: SO₄⁺²</p>	<p>Bacterias</p> <p><i>Desulfotomaculum thermosapovorans</i> cepa TD3⁴ <i>Desulfobacterium cetonicum</i>, cepas Hxd3, Pnd3 y TD3⁴ especie relacionada con el género <i>Desulfococcus</i>⁵</p>

Tipo de metabolismo	Organismos
<p style="text-align: center;">Oxidación aceptor de electrones: O_2</p>	<p>Bacterias <u>Hidrocarburos diferentes de metano</u>⁶ <i>Acetobacter</i> sp., <i>Acinetobacter</i> sp., <i>Pseudomonas</i> sp., <i>Rhodococcus</i> sp, <i>Xanthomonas</i> sp. <u>Metano</u>⁷ <i>Methylocystis</i> sp, <i>Methylobacter modestohalophilum</i></p>
	<p>Hongos⁶ <i>Candida</i>, <i>Cryptococcus</i>, <i>Debaryomyces</i>, <i>Aspergillus</i>, <i>Cladosporium</i></p>

¹⁾ (Kral *et al*, 1998), ²⁾ Organismos con las secuencias de DNAr IUA5, IUA6 e IUA12, relacionados filogenéticamente con los géneros enlistados (Chapelle *et al*, 2002), ³⁾ (Anderson & Lovely, 2000), ⁴⁾ (Heider *et al*, 1999), ⁵⁾ (Michaelis *et al*, 2002), ⁶⁾ (Watkinson & Morgan, 1990) y ⁷⁾ *Methylocystis* sp. tiene un amplio intervalo de termotolerancia, mientras que *Methylobacter modestohalophilum* es halotolerante (Trotsenko & Khmelenina, 2002).

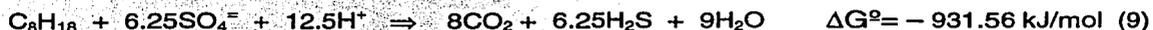
6.2. Oxidación de hidrocarburos, sulfato como aceptor de electrones

Debido a la baja solubilidad del oxígeno en agua (9.6 mg/l), muchos medios llegan a ser fácilmente anóxicos (Madigan, 1998). En tales medios la descomposición de los compuestos orgánicos ocurre anaeróbicamente. Como consecuencia del elevado potencial redox del sulfato (SO_4^{+2}), su reducción es acoplada a la oxidación de hidrocarburos* y a la síntesis de ATP (ver apéndice F) y representaría la segunda degradación más energética de hidrocarburos en Europa¹⁵ (ver figura 4.1). Además, ya han sido detectados en la superficie del satélite (Kargel, 1998).

La degradación de hidrocarburos con el sulfato como aceptor de electrones, se ha reportado en diferentes bacterias, por ejemplo la cepa TD3 de la bacteria *Desulfotomaculum thermosapovorans* es capaz de completar la reacción (9) con una ΔG° calculada para 100°C de -931.56 kJ/mol (Amend y Shock, 2001). Las cepas Hxd3, Pnd3 y TD3 de la bacteria *Desulfobacterium ceticum* son capaces de degradar hidrocarburos* con longitudes entre: C_{12} - C_{20} , C_{14} - C_{17} y C_6 - C_{16} , respectivamente (Heider *et al*, 1999). Mientras que arqueobacterias relacionadas con el género *Desulfococcus*, aisladas de regiones asociadas a infiltraciones frías,

¹⁵ Se mencionó anteriormente la síntesis probable de ácidos orgánicos, no detectados debido a las condiciones de separación cromatográfica. Estos ácidos orgánicos representarían una fuente de energía importante ya que en sedimentos marinos, las bacterias acoplan la reducción de sulfatos a la oxidación de ácidos orgánicos y este es el proceso anaeróbico dominante de los sedimentos marinos (Wellsbury *et al*, 1997).

utilizan el CH_4 como sustrato, en este proceso la ΔG no es mayor a -40 kJ/mol (Michaelis *et al*, 2002).



La degradación de hidrocarburos hacia CO_2 se ha demostrado con concentraciones de sulfato desde $\sim 2 \text{ mM}$ (Parkes, 1999), mientras que en el océano de Europa el suministro de sales de sulfato sería casi ilimitado al tener una salinidad entre 350 y 550 ppm, superior a la del Mar Muerto (ver tabla 1.8). Además, la temperatura no impediría este mecanismo porque se han aislado bacterias termofílicas en ventilas hidrotermales sedimentarias con la capacidad de degradar alcanos anaeróbicamente, vía sulfato reducción (Ming So & Young, 1999).

6.3. Reducción de hidrocarburos

La metanogénesis, como proceso de sostén energético, es calificada como un metabolismo de baja energía (Gaidos *et al*, 1999) y su relevancia se basa principalmente en lo siguiente:

- Es independiente del suministro de oxidantes de la superficie, a diferencia de la mayoría de los mecanismos propuestos para Europa (Chyba & Phillips, 2002).
- Es el único mecanismo autótrofo (eliminando la fotosíntesis) capaz de sostener comunidades independientes¹⁶ (Chapelle *et al*, 2002).
- Tiene "análogos de vida" o ejemplos biológicos, se trata de bacterias aún no identificadas taxonómicamente aisladas de sedimentos acuíferos contaminados con petróleo. En ambientes anaeróbicos, ausentes de sulfatos, nitratos y con el Fe en su forma oxidada (Fe^{+2}), son capaces de convertir el $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (hexadecano) en CH_4 (Anderson & Lovley, 2000).

Lo expuesto en el párrafo anterior soporta la existencia de una comunidad hidrotermal europea basada en la degradación anaeróbica de hidrocarburos*. Una esquematización de esta propuesta se presenta en la figura 4.2. La exploración de esta idea implica el estudio de la disponibilidad de energía del sistema. Al estimar la energía que aporta el mecanismo menos energético (metanogénesis), se obtendrá la biomasa mínima que los sistemas hidrotermales podrían sostener en el satélite. Este cálculo no implica que la metanogénesis sea el único metabolismo presente en Europa y no abarca una estimación de aquellos organismos que desarrollaran la heterotrofia* y que pertenecerían también a la comunidad hidrotermal.

¹⁶ La metanogénesis se ha propuesto como el primer tipo de autotrofia para la vida en la Tierra primitiva, anterior a cualquier mecanismo fotoautótrofo (Kral *et al*, 1998).

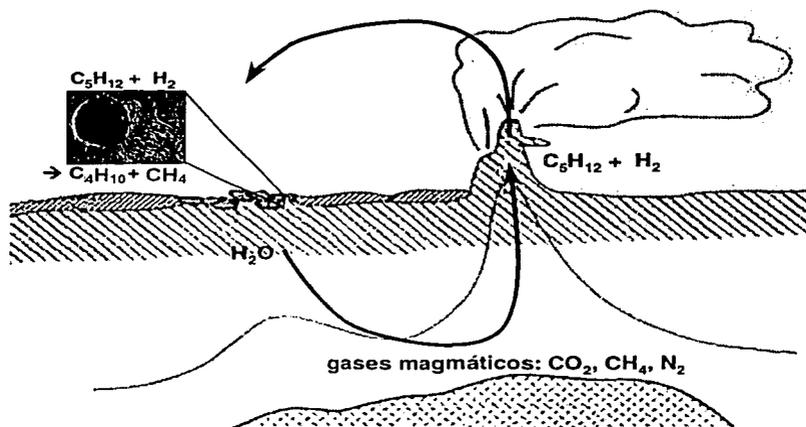


Figura 4.2. Representación del escenario propuesto para Europa, una comunidad dependiente de la degradación anaeróbica de hidrocarburos*, *vía* metanogénesis. Se presenta como ejemplo, la degradación de pentano.

Para determinar la disponibilidad de energía en un ambiente con un suministro de hidrocarburos se calculó la entalpía y la entropía presentes en cada reacción de hidrogenación de alquenos, alcanos y tioles posible (ver tabla 4.3) según los compuestos encontrados a una temperatura de $350^{\circ}C$ y una fase gaseosa compuesta de 45% CO_2 , 45% CH_4 y 10% N_2 (condiciones tipo para Europa). Bajo estas condiciones, la mayoría de estos compuestos pertenece a los grupos: alquenos, alcanos y tioles (ver tabla 3.1).

Se encontró que todas las reacciones son exotérmicas. La hidrogenación de alquenos aporta más energía que en los alcanos y tioles. Sin embargo, los alcanos son susceptibles de hidrogenarse y generar una molécula de metano por cada hidrogenación, así que en conjunto la hidrogenación de alcanos aportará más energía entre estos tres grupos.

La energía libre generada por la hidrogenación de alcanos, alquenos y tioles dependerá del valor de entalpía (ΔH°), correspondiente a la naturaleza y longitud de la molécula (tabla 4.3). La cuantificación de la síntesis de ATP se basa en la activación de la reacción endotérmica (10), cuando se acopla a alguna de las reacciones de la tabla 4.3 (exotérmicas), debido a que la reacción (10) consume la energía que éstas liberan. Esto significa que ocurre un consumo de energía de $+30.5$ kJ/mol por cada molécula de ATP sintetizada. Además, se supone que bajo condiciones fisiológicas, las concentraciones de reactivos y productos difieren de

aquéllas consideradas para calcular la ΔG° (teórica) al generalizarse en todos los cálculos una eficiencia en el aprovechamiento de la energía libre de reacciones exotérmicas superior al 50%, característica de los seres vivos (Voet & Voet, 1995).



De lo anterior, se encontró que la reducción de una molécula de CO_2 es capaz de sintetizar 3 moléculas de ATP, mientras que con una hidrogenación de alcanos, alquenos o tioles como sustrato, ocurre la síntesis de una molécula de ATP, al completarse cualquiera de las reacciones generalizadas en la tabla 4.4. El valor de ΔG° en los alcanos corresponde a una hidrogenación de una molécula de alcano promedio (entre 2 y 5 carbonos) y este valor aumentará dependiendo del número de hidrogenaciones completadas. Así, el llevar la hidrogenación de una molécula de un n-alcano hacia metano únicamente ($n\text{CH}_4$), genera la liberación de $\sim n(-55)$ kJ/mol. Por ejemplo, en el caso del hexano (C_6H_{14}) se traduciría en la síntesis de 5 moléculas de ATP.

Tabla 4.3. Termodinámica (entalpía y entropía) de la hidrogenación de tioles, alquenos y alcanos.

Grupo ^a	Reacción	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
Tioles	$\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	-72.0	6.2
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	-58.2	8.8
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{S}$	-57.3	9.0
Alquenos	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	-136.4	-120.5
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	-124.7	-127.7
	$n\text{-C}_4\text{H}_8^{(b)} + \text{H}_2 \Rightarrow n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	-119.5 ± 5.9	-121.5 ± 4.7
	$i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 \Rightarrow i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	-117.6	-129.7
	$n\text{-C}_5\text{H}_{10}^{(b)} + \text{H}_2 \Rightarrow n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	-120.1 ± 5.0	-125.7 ± 3.2
	$i\text{-C}_5\text{H}_{10}^{(b)} + \text{H}_2 \Rightarrow i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	-122.2 ± 5.9	-123.6 ± 4.5
Alcanos	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_4$	-64.9	12.3
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	-54.0	15.2
	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$	-52.7	15.6
	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$	-44.8	31.1
	$n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	-54.4	16.8
	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	-47.3	22.2
	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	-55.2	6.7
	$t\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	-41.4	43.9

^{a)} Datos termoquímicos obtenidos de la base de datos NIST, referencia estándar 25: *Estructuras y Propiedades*.

^{b)} Incluye todos los isómeros.

Tabla 4.4. Fuentes potenciales de energía química para productores primarios por hidrogenación promedio de CO₂, tioles, alquenos y alcanos.

Compuesto	Vía	Energía (kJ/mol)	Moléculas de ATP ^a
CO ₂	CO ₂ + 4H ₂ ⇒ CH ₄ + 2H ₂ O	ΔG° ≈ -216	3
Tioles	R-SH + H ₂ ⇒ R-H + H ₂ S	ΔG° ≈ -65	1
Alquenos	C _n H _{2n} + H ₂ ⇒ C _n H _{2n+2}	ΔG° ≈ -123	1
Alcanos	C _n H _{2n+2} + H ₂ ⇒ CH ₄ + C _{n-1} H _{2(n-1)+2}	ΔG° ≈ -55	1

^{a)} Suponiendo una eficiencia de 50% durante la síntesis de ATP por cada hidrogenación promedio del sustrato.

^{b)} La hidrogenación *completa* de alcanos hacia CH₄ liberará energía de manera proporcional al número de carbonos presentes en el alcano.

7 Biosfera en Europa

7.1. Cálculo de biomasa

Los compuestos producidos a una temperatura de 350°C y una fase gaseosa compuesta de 45% CO₂, 45% CH₄ y 10% N₂ (tabla 3.1) fueron los alcanos: etano, propano, metil propano y metil pentano; los alquenos: propeno, 2-metil 1-propeno, buteno, penteno y los tioles: metanotiol y etanotiol. Los moles producidos de cada uno de estos compuestos, concentrados en fluido hidrotermal de 0.5 kg, se calcularon al aplicar la relación representada por las figuras 2.7 y 2.8. Al convertir los moles en kg se puede calcular el flujo anual de cada compuesto, aplicando la relación de la tabla 4.5. Como ejemplo se presenta la cuantificación del flujo anual del hexano (C₆H₁₄).

Tabla 4.5. Determinación del flujo anual de hexano (C₆H₁₄) en kg.

	Experimental (kg)	Total anual (kg)
Fluido hidrotermal	0.5	3 × 10 ¹⁰ (a)
Hexano (ejemplo)	20.6 × 10 ⁻⁹	1236

^{a)} Estimación de McCollom (1999), quien supone un flujo para Europa 1000 veces menor al flujo hidrotermal de la Tierra (3 × 10¹³ kg/año).

Para evaluar la capacidad de los ambientes hidrotermales en Europa de sostener organismos degradadores de hidrocarburos*, fue necesario determinar la biomasa anual en estos ambientes. Esta aproximación permite hacer a este metabolismo comparable con el resto de mecanismos propuestos para Europa y con sus análogos de la Tierra e indica el intervalo de biomasa mínima anual esperada en

este satélite, debido a que la degradación anaeróbica vía metanogénesis de hidrocarburos es menos energética que por la vía aeróbica o sulfato-reducción.

La estimación de biomasa supone que la cantidad de ATP será directamente proporcional a la biomasa celular, así que aquel ambiente que favorezca más la síntesis de ATP generará más células (Madigan *et al*, 1998). La relación entre ATP y células se ha establecido para células anaeróbicas como 20 mM de ATP para cada gramo de células (Jakosky & Shock, 1998). Después de relacionar la producción anual en moles de cada compuesto de los grupos: alcanos, tioles y alquenos con su síntesis correspondiente de ATP (de la tabla 4.4), se determinó la biomasa anual generada por la hidrogenación de cada uno de estos compuestos. La tabla 4.6 presenta como ejemplo de la relación anterior el hexano (hidrogenación completa hasta 6 CH₄), además se indica la biomasa anual de todos los hidrocarburos, la relación no es lineal y varía en función de la longitud y tipo de compuesto.

Tabla 4.6. Biomasa anual generada por la degradación de hexano (C₆H₁₄) hacia CH₄ comparada con la del total de hidrocarburos (la relación no es lineal).

	Concentración anual (mM)	Biomasa ^a (g)	Células
Total anual de hexano	14.4 x 10 ³	3.6 x 10 ⁶	1.8 x 10 ²⁰
Total anual de hidrocarburos	85.4 x 10 ⁴	5.1 x 10 ⁷	2.55 x 10 ²¹

^{a)} Si un mol de hexano produce 5 moles de ATP la relación para estimar biomasa (g) es:
20 mM hexano ⇒ 100 mM ATP ⇒ 5 g de células.

^{b)} Masa de una célula acuática procarionte promedio = 2 x 10⁻¹⁴ g (Whitman *et al*, 1998).

7.2. Comparación Europa-Tierra

La biomasa sostenida por la degradación del conjunto de alcanos, alquenos y tioles producidos en ambientes hidrotermales en Europa es de ~5.1 x 10⁷ g/año y es menor entre una y dos órdenes de magnitud al compararse con la biomasa europea de organismos metanógenos teniendo únicamente al CO₂ como donador de electrones (ver tabla 4.7) (McCollom, 1999). Al compararse con la de organismos quimiosintéticos de ambientes hidrotermales terrestres se encuentra que es seis órdenes de magnitud menor (~10¹³ g/año, tabla 4.7 de McCollom & Shock, 1997). Los organismos quimiosintéticos que McCollom y Shock (1997) consideraron para la estimación anterior fueron los que realizaran alguna de las vías metabólicas siguientes: oxidación de sulfuros, reducción de sulfatos, metanótrofos, metanógenos, oxidación de Fe⁺² hacia Fe⁺³ y hacia hematita, reducción de Fe⁺³, oxidación de azufre, reducción de azufre y oxidación de Mn⁺² (ver tabla 4.7).

Para comparar la biomasa primaria terrestre con la biomasa primaria en Europa, es decir, aquélla de organismos autótrofos, es necesario, para Europa, sumar la biomasa derivada de la reducción de CO₂ (ver tabla 4.7, de McCollom, 1999) a la biomasa generada por la degradación de hidrocarburos y tioles calculada previamente (~ 5.1 x 10⁷ g/año, ver tabla 4.7). Lo anterior resulta en una biomasa anual de ~10 x 10⁸ g. Europa sería sostenida por una biomasa primaria que es 8 órdenes de magnitud menor a la biomasa primaria o fotosintética terrestre¹⁷ (10.5 x 10¹⁶ g), calculada desde la absorción de la radiación solar por pigmentos fotosintéticos en océanos y continentes, com se indica en la tabla 4.7 (Field *et al*, 1998).

Tabla 4.7. Mecanismos de obtención de energía para Europa y la Tierra.

Fuentes de energía propuestas para Europa			
Mecanismo		Reacción	Comentario
Fotosíntesis	Luz de ventilas hidrotermales ¹	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{hv} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	~ 10 ⁸ fotones/cm ² s
Quimiosíntesis	Procesos de radiación sobre la corteza de hielo ²	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{hv} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	~ 10 ¹⁰ - 10 ¹² g/año ΔG° = - 520 kJ/mol
	Metanogénesis (CO ₂) ³⁻⁵	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	~ 10 ⁸ - 10 ⁹ g/año ΔG° = - 216 kJ/mol
	Metanogénesis de alcanos, alquenos y tioles	$\text{R-SH} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{R-H} + \text{H}_2\text{S}$ $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_{n-1}\text{H}_{2(n-1)+2}$	5 x 10 ⁷ g/año ΔG° ≈ - 55 (tioles) ΔG° ≈ -123 (alquenos) ΔG° ≈ - 65 (alcanos)
	Reducción de sulfatos ^{3,5}	$\text{SO}_4^{+2} + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \Rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	ΔG° = - 292 kJ/mol
	Reducción de azufre ³	$\text{S}_2 + 2\text{H}_2 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{S}$	ΔG° = - 146 kJ/mol
Algunas fuentes de energía disponibles en la Tierra			
Fotosíntesis	Luz visible ^{6,7}	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{hv} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	10.5 - 56 x 10 ¹⁶ g de C/año ΔG ≈ + 480.7 kJ/mol
Quimiosíntesis	Oxidación de sulfuros ⁸ Reducción de sulfatos ⁸ Oxidación de azufre ⁸ Reducción de azufre ⁸ Metanotrofia ⁸ Metanogénesis ⁸ Oxidación de Fe ⁺² (8) Reducción de Fe ⁺³ (8) Oxidación de Mn ⁺² (8) Oxidación de hidrógeno ⁸	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \Rightarrow \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$ $\text{SO}_4^{+2} + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \Rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{S} + 1.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}^+$ $\text{S}_2 + 2\text{H}_2 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{S}$ $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{+3} + \frac{1}{4}\text{O}_2 + \text{H}^+ \Rightarrow \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+$ $\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2 \Rightarrow \frac{1}{2}\text{Fe}^{+2} + \text{H}^+$ $\text{Mn}^{+2} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+$ $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	~ 10 ¹³ g/año

¹⁾(Van Dover *et al*, 1996), ²⁾(Chyba & Phillips, 2002), ³⁾(Jakosky & Shock, 1998), ⁴⁾(Gaidos *et al*, 1999), ⁵⁾(McCollom, 1999), ⁶⁾(Field *et al*, 1998) ⁷⁾(Pedersen, 2000) y ⁸⁾(McCollom & Shock, (1997).

¹⁷ Los cálculos de Pedersen (2000) realizados desde una extrapolación de las concentraciones bacterianas en muestras de la corteza oceánica y continental indican que la biomasa intraterrestre (incluyendo autótrofos* y heterótrofos*) tiene un máximo entre 3 y 5 x 10¹⁷ g.

La biomasa puede expresarse en número de células, suponiendo que el peso seco promedio de una célula acuática procarionte es $\sim 2 \times 10^{-14}$ g (Whitman *et al.*, 1998). La biomasa de $\sim 5.1 \times 10^4$ kg/año correspondería a $\sim 2.55 \times 10^{21}$ células/año (ver tabla 4.6). Esta cifra representaría el número de organismos quimiosintéticos sostenidos por la degradación anaeróbica de hidrocarburos en un año.

Enfocando la comparación a organismos unicelulares oceánicos, considerando el total de células de bacterias que albergan los océanos de la Tierra ($\sim 4.5 \times 10^{28}$ células) con el de organismos unicelulares europeos ($\sim 2.55 \times 10^{21}$ células/año), la cifra terrestre es mayor por siete órdenes de magnitud. La estimación de la Tierra surgió de muestreos de columnas de agua y cuantificación de RNAr (Karner *et al.*, 2001).

Restringiendo la comparación a océanos polares, la diferencia es de tres órdenes de magnitud ($\sim 4 \times 10^{24}$ células en el caso de la Tierra). Las células terrestres fueron estimadas al extrapolar su densidad promedio de 10^6 células/ml (Whitman *et al.* 1998).

La densidad de 10^6 células/ml para las bacterias de los océanos en las regiones polares coincide con las 10^6 células/ml que Lanoil y colaboradores (2001) reportan para las bacterias físicamente asociadas a infiltraciones frías* (*cold seeps*) en el Golfo de México. Se trata de regiones hidrotermales que emiten gases de hidrocarburos* y no-hidrocarburos en lecho marino. Las bacterias de condiciones hipersalinas, se han encontrado en concentraciones superiores, por ejemplo, en el Mar Muerto se han cuantificado $\sim 10^7$ bacterias/ml (Kargel *et al.*, 2000). Los parámetros anteriores permiten por analogía, predecir la posible concentración de las bacterias en la región hidrotermal: 10^6 bacterias/ml. Lo anterior implica que la exploración del océano de Europa exigirá una resolución en los instrumentos suficiente para detectar $\leq 10^6$ bacterias/ml de fluido de la vecindad hidrotermal. Esta sensibilidad es menor a la requerida para detectar organismos en el hielo dependientes de los procesos de radiación en la corteza*: 1-10 células/ml (Chyba 2000a y Chyba, 2000b).

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Conclusiones

Experimental

- Se realizó la primera recreación experimental de las hipotéticas condiciones hidrotermales de Europa.

Análisis de los productos

- En un fluido hidrotermal sin la influencia mineral, el metano se oxida hacia dióxido de carbono.
- En un fluido hidrotermal con la influencia mineral (pirita), el metano se convierte en compuestos orgánicos de los grupos: alcanos, alquenos, tioles, aromáticos, alcoholes, éteres, aldehídos y cetonas.
- La producción de hidrocarburos ocurre desde temperaturas de 100°C.

Implicaciones

- La metanogénesis es un metabolismo potencial presente en la biosfera de Europa y es capaz de generar de una a 3 moléculas de ATP por mol de sustrato (tioles, alquenos o alcanos).
- La metanogénesis con tioles, alcanos y alquenos como sustrato sería capaz de sostener una biomasa de $\sim 2.55 \times 10^{21}$ células/año en ambientes hidrotermales hipotéticos de Europa.
- La energía obtenida por la degradación de hidrocarburos con el sulfato y el oxígeno como posibles aceptores de electrones es superior a la calculada por metanogénesis, la biomasa calculada representa un mínimo de lo esperado por degradación de hidrocarburos.

Capítulo 5. Perspectivas

1 Experimentos futuros

En experimentos futuros será necesario aplicar para Europa lo que Shock (2002) ha sugerido para los experimentos que formen parte de estudios sobre la química orgánica del Sistema Solar: cuantificación de la estabilidad, tasas de producción y efectos de factores como la presión y temperatura sobre los productos. Además, para completar la propuesta de las ventilas hidrotermales como un nicho ecológico, se sugiere:

- Un estudio teórico sobre la disponibilidad del nitrógeno y fósforo en el fondo marino y los gases magmáticos.
- Lo anterior deberá combinarse con un estudio experimental acerca del efecto de las condiciones hidrotermales sobre el estado químico de estos elementos, especialmente, sobre su forma biológicamente disponible. Esta aproximación sería de amplia importancia también para el origen de la vida en la Tierra debido a que no existen trabajos experimentales sobre el fósforo equivalentes a los realizados por Brandes y colaboradores (1998).
- Una determinación del efecto de otros minerales sobre los productos, puesto que la pirita no es el único mineral de sulfuros de hierro presente en las chimeneas hidrotermales.

2 Exploración de Europa

Algunos de los principios aplicados en la detección de restos de actividad biológica (microfósiles, isótopos o minerales) son similares a los que se utilizarán en la búsqueda de actividad biológica en Europa. Por ejemplo, la determinación de composición isotópica ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) de compuestos orgánicos y el estudio de enantiómeros* (Chyba & Phillips, 2002). Sin embargo, el estudio de fraccionamiento isotópico no aporta evidencias definitivas de actividad biológica, debido a la probable síntesis abiótica de hidrocarburos en ventilas hidrotermales. El análisis de estos de estos compuestos en la superficie podría afectar las interpretaciones ya que la síntesis abiótica de alcanos ha sido estudiada tomando en cuenta su composición isotópica ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) y se ha demostrado que los alcanos crecen con un patrón similar al presente en los hidrocarburos originados por descomposición de materia orgánica (Sherwood-Lollar *et al*, 2002). Los análisis *in situ* del Europa Lander

deberán incluir un estudio isotópico de otros compuestos y como ejemplo de biomarcador se ha propuesto el ^{18}O comparando su relación entre los compuestos: PO_4 y H_2O (Blake *et al*, 2001). Otro biomarcador es el ^{34}S utilizado en algunos de los fósiles más antiguos de la Tierra (Shen *et al*, 2001), además es un indicador del estado de oxigenación del océano (Habicht & Canfield, 2001).

Al parecer, la confirmación de actividad hidrotermal *in situ* tomará más tiempo del originalmente planeado. Un estudio previo de la misión *Europa lander* o *Europa orbiter* implicaría la búsqueda de aquellos compuestos originados únicamente por actividad hidrotermal (en regiones de la corteza* que tentativamente sean originadas por actividad hidrotermal), además de el estudio del patrón de ruptura de estos compuestos por la radiación de alta energía, característica de la superficie del satélite.

3 Vida en otros sistemas planetarios

En 1995 el estudio relacionado con la vida fuera de la Tierra tuvo importantes contribuciones ya que en ese año la misión Galileo llegó al sistema joviano y se confirmó la existencia de planetas extrasolares¹⁸. En el contexto de los anteriores descubrimientos, Williams y colaboradores (1997) proponen que algunos de los cuerpos que orbitasen a planetas tipo Júpiter o estrellas enanas cafés* podrían encontrarse dentro de la zona habitable*. Sin embargo, las predicciones de Williams y colaboradores así como las de Heath y colaboradores (1999) se centraron en el estudio de los factores que establecen condiciones comparables a las de la Tierra, por ejemplo atmósferas de larga duración, fuertes campos magnéticos o condiciones de iluminación. Es Chyba (1997) quien señala la importancia del estudio del sistema joviano para el estudio de las zonas habitables de los sistemas extrasolares. El presente estudio sirve como antecedente para el estudio experimental de la habitabilidad de las lunas de planetas extrasolares.

4 Origen de la vida en Europa

Kempe y Kazmierczak (2002) han examinado el efecto de la probable alcalinidad del océano de Europa sobre el origen de la vida y proponen que esta condición es favorable al exponer que la estabilidad de las proteínas, la formación de protocélulas y la síntesis de ácidos nucleicos son favorecidas bajo condiciones alcalinas. Los estudios experimentales enfocados a sugerir una química del origen

¹⁸ Un catálogo de planetas extrasolares <http://www.obspm.fr/encycl/catalog.html> tenía registrados hasta septiembre del 2002: 88 sistemas planetarios, 102 planetas y 89 sistemas planetarios múltiples.

de la vida para Europa, han estudiado la polimerización de compuestos como el NH_4CN y el HCN ¹⁹ en aminoácidos y bases nitrogenadas, Levy y colaboradores (2000) reportan que el NH_4CN (0.1 M) se polimeriza a -20 y -78°C , mientras que Miyakawa y colaboradores (2002) al estudiar la estabilidad del HCN en solución a diferentes temperaturas, estimaron que el HCN se mantiene con las mayores concentraciones a 0°C al compararse con 100 y 200°C . Por otro lado, muchos de los componentes básicos de los metabolismos básicos podrían reflejar que el origen de la vida ocurrió en un sistema hidrotermal. Un ejemplo es la presencia de metales como Mo, Cu, Mg, Co, Fe, Ni y Zn en algunas proteínas, ya sea unidos a ellas por enlaces o como cofactores (Voet & Voet, 1995). Además, existen ejemplos de experimentos enfocados a la Tierra que recrean condiciones hidrotermales y logran sintetizar compuestos como el NH_3 de importancia prebiótica (Brandes *et al*, 1998 y Schoonen & Xu, 2001).

Sin embargo, una salinidad elevada desfavorece el crecimiento de cadenas de RNA y desestabiliza las membranas lipídicas (Irion, 2002 y Monnard *et al*, 2002) y los estudios experimentales indican que los ácidos nucleicos se deterioran rápidamente a elevadas temperaturas (Bada & Lazcano, 2002). Lo anterior combinado con el hecho de que la propuesta de un origen hipertermofílico para la vida en la Tierra ha sido cuestionada desde los análisis filogenéticos de RNAr (Galtier *et al*, 1999 y Brochier & Philippe, 2002), ha desestabilizado la hipótesis del origen de la vida en ventilas hidrotermales.

Los escenarios planteados en los párrafos anteriores son muy diferentes y reflejan la incertidumbre sobre el surgimiento de la vida en la Tierra, dificultando cualquier predicción sobre las condiciones que originarían la vida en Europa. Lo anterior ha determinado el traslado de algunas de las propuestas sobre el origen de la vida en la Tierra hacia Europa²⁰. Para crear una propuesta que considere las evidencias de ambos planteamientos serán necesarios numerosos estudios. Por ejemplo, sería interesante determinar si la síntesis de compuestos de importancia prebiótica como el HCN o acetaldehído es favorecida en ambientes hidrotermales y altamente salinos ya que para McKay y Davis (1999) el origen de la vida en Europa se limitaría a ambientes hidrotermales.

¹⁹ El ácido cianhídrico (HCN) es una molécula importante origen de la vida ya que está involucrado en la síntesis de aminoácidos y bases nitrogenadas (Miyakawa *et al*, 2002). El NH_4CN se produce desde el HCN y NH_3 en solución (Levy *et al*, 2000).

²⁰ La panspermia ha sido ya planteada para Europa por Hoover y colaboradores (2000).

Apéndices

Apéndice A Mareas gravitacionales

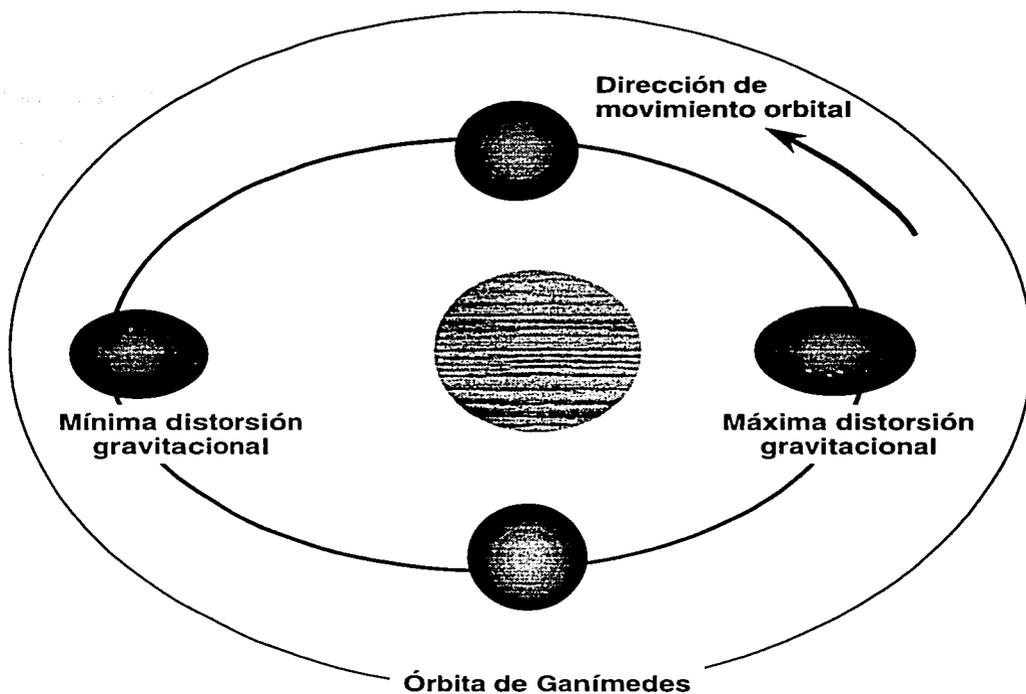


Figura a.1. Esquema del movimiento orbital de Europa representando su distorsión gravitacional. Las órbitas, planeta y efectos de marea no están mostradas a escala, modificado de Pappalardo y coautores (1999b).

El suministro de H_2 aportado por las reacciones de los sistemas minerales FMQ (reacción e), PPM y HM. Por ejemplo, para el sistema FMQ, Shock predice que la relación $CH_4/CO_2 \leq 1$ (predominio de la oxidación del CH_4) ocurrirá hasta temperaturas de $\sim 500^\circ C$, al estabilizarse el sistema FMQ, mientras que los sistemas HM y PPM se estabilizarán a menores temperaturas, lo anterior indica que el sistema FMQ libera más H_2 en comparación con HM y PPM (ver figura b.2). Existen otras estimaciones, como la de Holm y Anderson (1995) para este estado de equilibrio temperaturas entre $350^\circ C$ y $400^\circ C$. Sin embargo, la relación (respecto a la liberación de H_2) $FMQ > PPM > HM$, se mantiene.

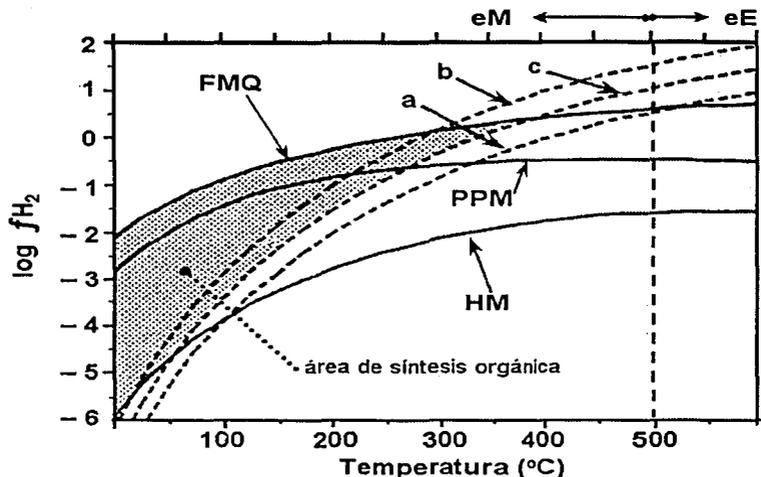


Figura b.2. Estados de equilibrio para la relación CH_4/CO_2 a (≤ 1) b (≥ 1) c ($=1$) bajo el efecto reductor (expresado en $\log f_{H_2}$) de los sistemas minerales FMQ, PPM y HM a diferentes temperaturas. El equilibrio estable (eE) es alcanzado por el sistema más allá de los $500^\circ C$ (antes existe un equilibrio metaestable eM) (Shock, 1992) El sistema FMQ tiene un comportamiento análogo con el azufre, determinando una dominancia del SO_2 a elevadas temperaturas (Kelley, 1996).

Apéndice C Análisis de la pirita

1) Resultados de análisis de confirmación de identidad del mineral Pirita mediante difracción de Rayos X

Procedimiento

a) La muestra fue molida en un mortero de ágata y colocada en portamuestras normal. El difractograma fue corrido en el difractómetro Phillips Mod. 1130/96 (generador) y PW 1050/25 (goniómetro), utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ (alfa) en el intervalo angular de 20° a 80° , en las condiciones normales de operación: 30 kV y 20 mA y con un factor de escala de 1×10 . En los casos en que la señal (pico) se sale de la gráfica, se modifica el factor de escala y se vuelve a correr el difractograma en intervalo angular requerido por la misma.

b) El difractograma fue medido con el fin de asignar los valores de las distancias interplanares correspondientes a las flexiones (picos).

c) El difractograma fue cuidadosamente analizado con el fin de determinar las especies mineralógicas presentes.

Resultado

El mineral si correspondió al mineral buscado: Pirita

2) Resultados del análisis por fluorescencia de Rayos X realizado a dos muestras Análisis realizado con el programa SEMIQNT en muestra prensada (ver tabla A1).

Tabla. A1. Contenido elemental de las muestras de pirita analizadas expresado en %.

Muestra	Si	Al	S	Ca	Ti	Fe	O	Suma
Pirita Española	1.80	0.994	49.20	0.557	0.461	43.9	2.15	99.09
Pirita Zacatecas	0.193	0.052	54.8	<0.040	<0.004	44.2	*	99.30

* El límite mínimo de detección de oxígeno en pirita no se ha determinado ya que no es un material ni un elemento comúnmente analizado en nuestras instalaciones; sin embargo se considera que debe estar por debajo de 0.7%.

Apéndice D

Métodos de limpieza del material y equipo

Pirita

Limpieza de la pirita

La pirita pulverizada se lavó tres veces dentro de una solución de HCl al 10% (v/v) y en esta solución se sometió a ondas de ultrasonido durante 1.5 hrs cada vez. Entre cada lavado en solución ácida se enjuagó la pirita con agua bidestilada y tridestilada en ultrasonido durante 1.75 hrs. Al final de estos enjuagues se verificaba la neutralidad del pH del agua. La pirita se secó en un liofilizador durante aproximadamente 20 horas.

Limpieza del reactor *Parr*

Superior y llaves

El tratamiento de limpieza para el reactor *Parr* consistió en varios lavados con el siguiente orden: acetona a punto de ebullición (56°C), etanol a punto de ebullición (78°C) y agua tridestilada a punto de ebullición (91°C). Varios lavados para cada sustancia. En los tres lavados se utilizó un cepillo.

Vaso

Una sucesión de los siguientes lavados: Tíner 1 hr, alcohol (78°C), ácido nítrico al 5% (v/v) con ultrasonido durante 1.5 hr y agua tridestilada con ultrasonido durante 1 hr.

Apéndice E
Espectros de masas

Ácidos inorgánicos

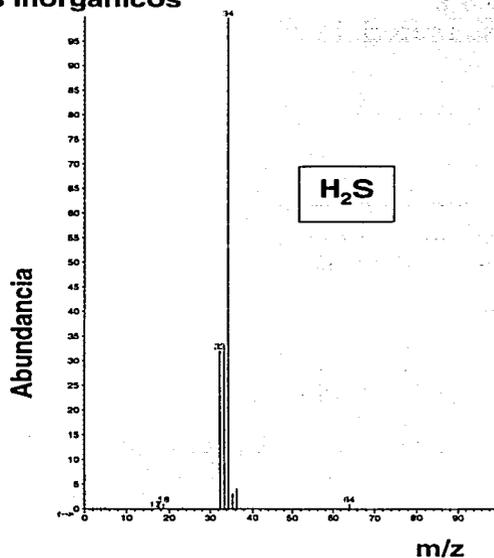


Figura E1. Espectro de masas del ácido sulfhídrico a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

Tioles

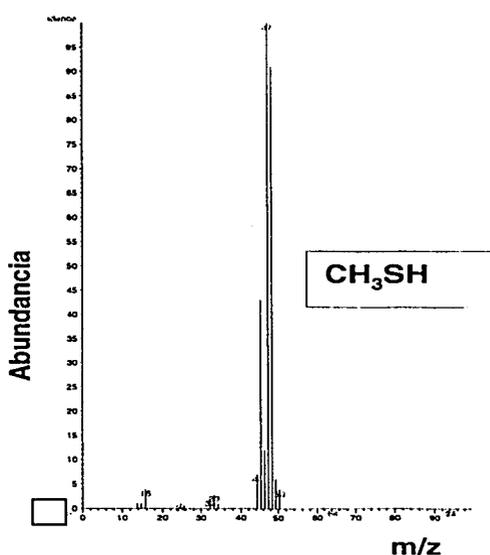


Figura E2. Espectro de masas del metanotiol a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

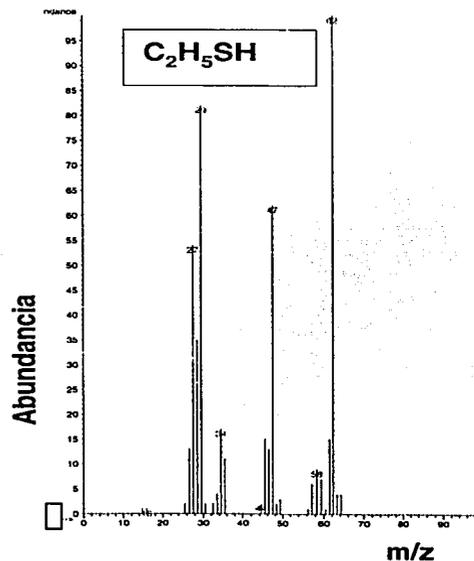


Figura E3. Espectro de masas del etanotiol a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

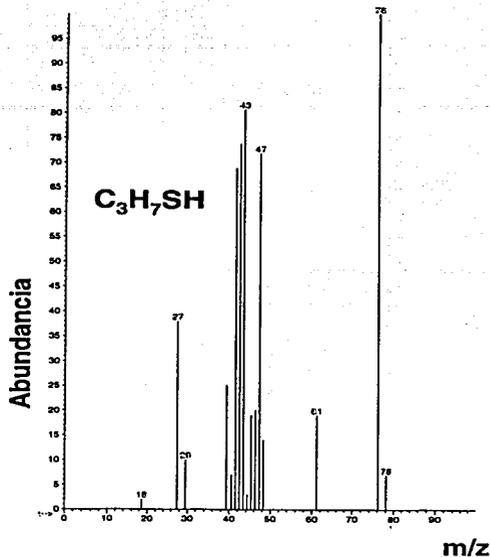


Figura E4. Espectro de masas del *propanol* a partir de un experimento a $350^\circ C$ y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

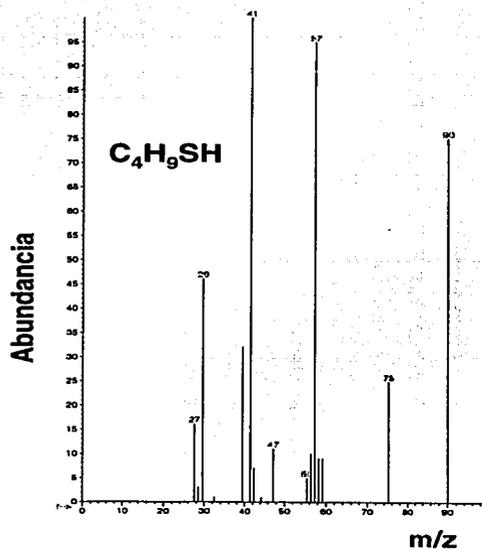


Figura E5. Espectro de masas del *metil propanol* a partir de un experimento a $350^\circ C$ y una mezcla de gases O. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

Alquenos

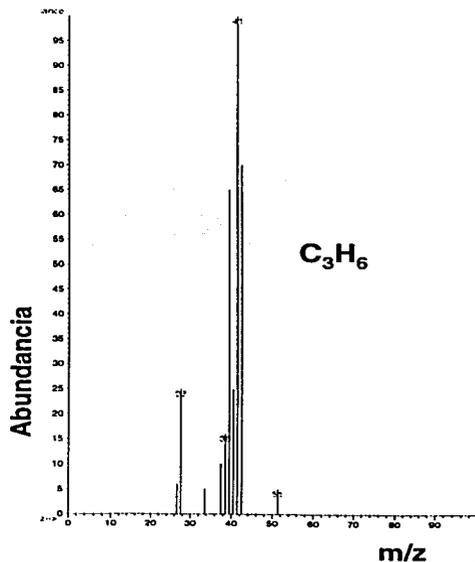


Figura E6. Espectro de masas del *propeno* a partir de un experimento a $350^\circ C$ y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

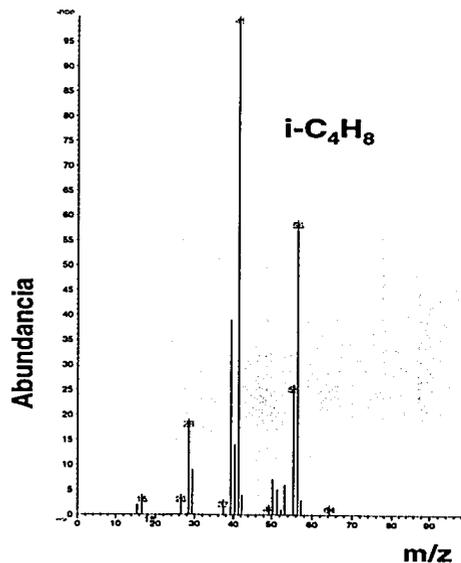


Figura E7. Espectro de masas del *2 metil 1 propeno* a partir de un experimento a $350^\circ C$ y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

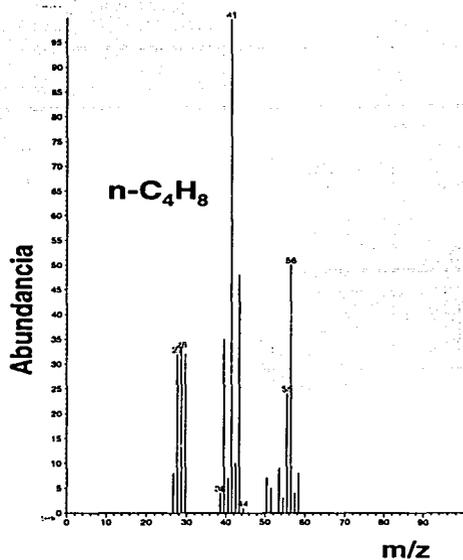


Figura E8. Espectro de masas del *buteno* a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

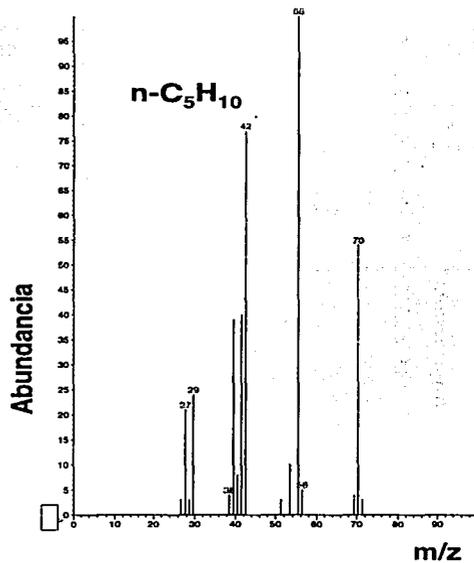


Figura E9. Espectro de masas del *penteno* a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

Alcanos

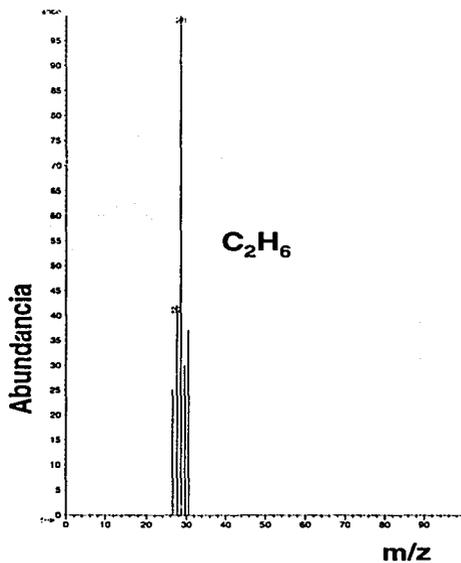


Figura E10. Espectro de masas del *etano* a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

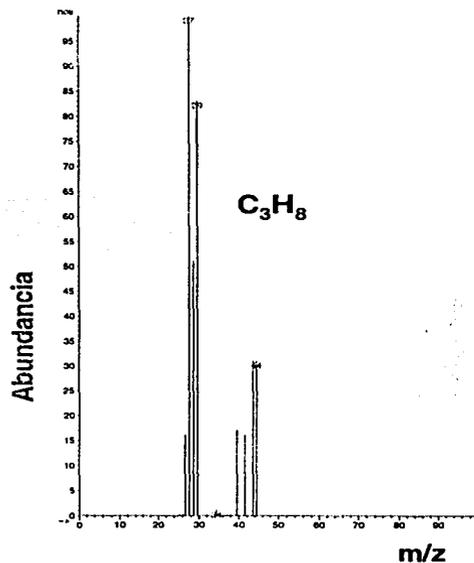


Figura E11. Espectro de masas del *propano* a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

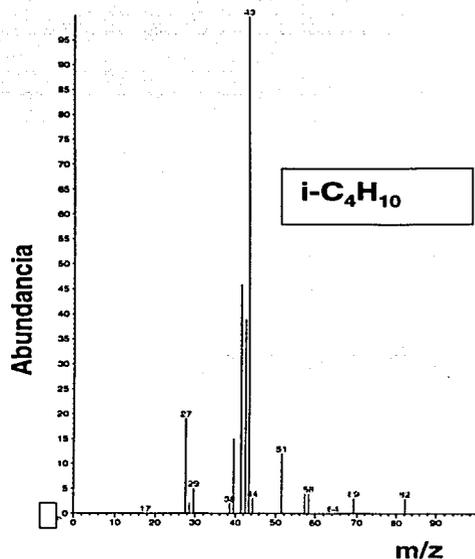


Figura E12. Espectro de masas del *metil propano* a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

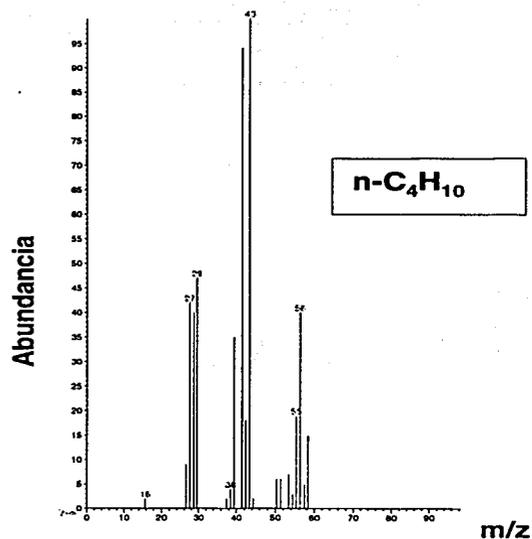


Figura E13. Espectro de masas del *butano* a partir de un experimento a 375°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

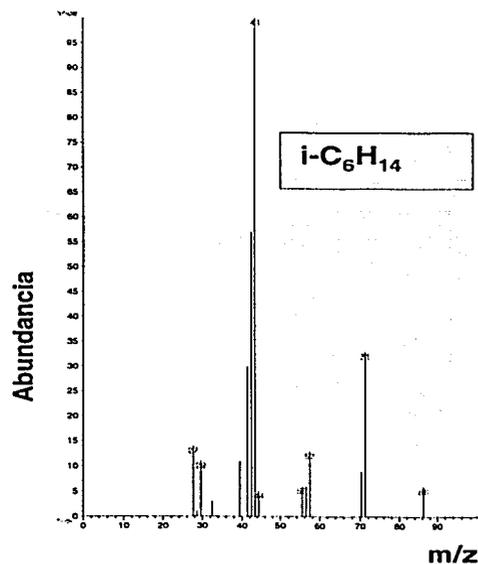


Figura E14. Espectro de masas del *metil pentano* a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

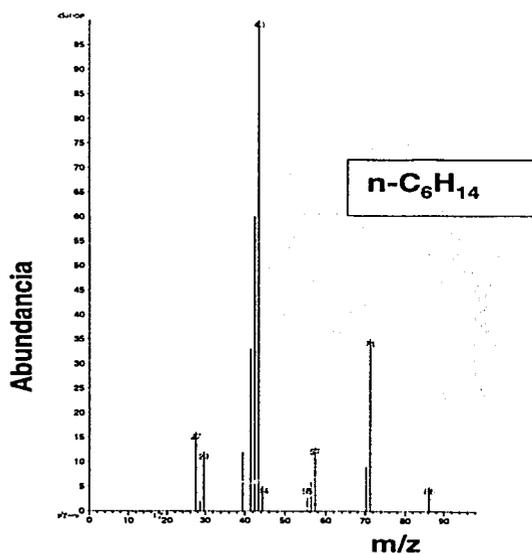


Figura E15. Espectro de masas del *hexano* a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

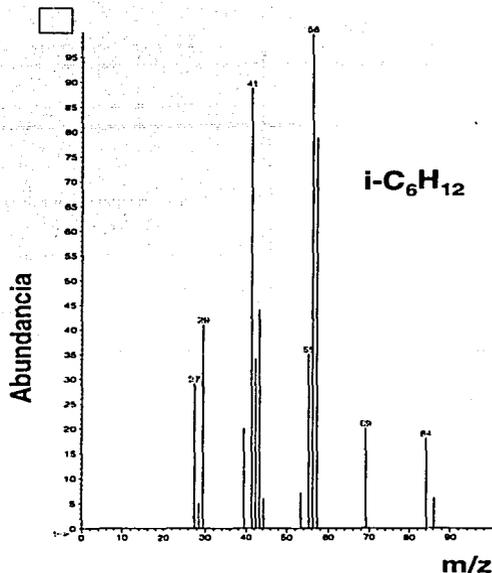


Figura E16. Espectro de masas del *ciclohexano* a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

Aromáticos

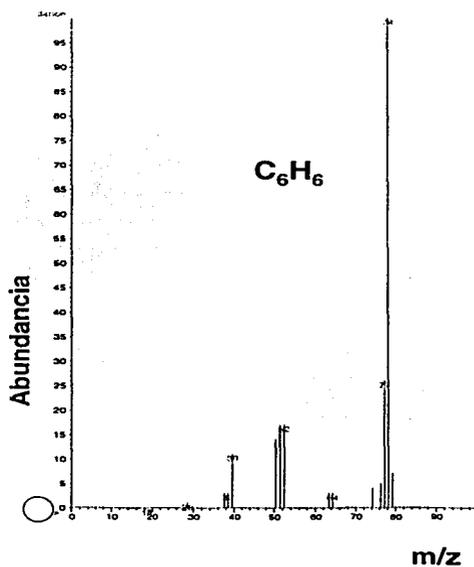


Figura E17. Espectro de masas del *benceno* a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

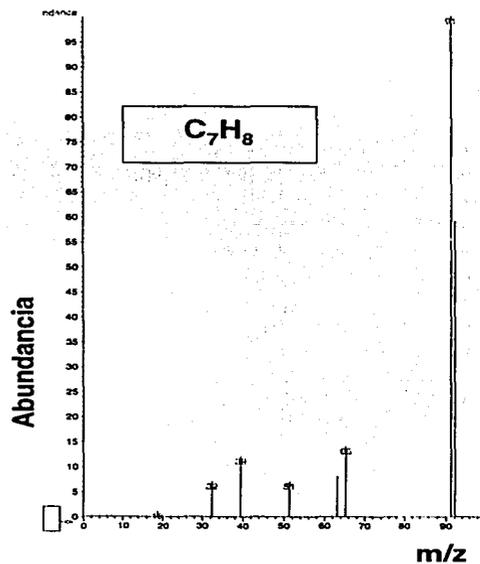


Figura E18. Espectro de masas del *metil benceno* a partir de un experimento a 350°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

Alcoholes

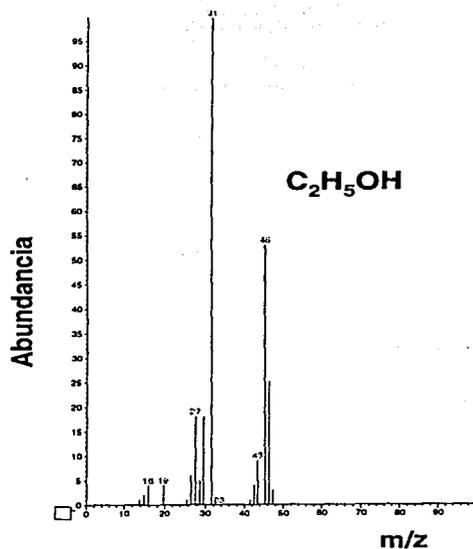


Figura E19. Espectro de masas del *etanol* a partir de un experimento a 250°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

Aldehídos y Cetonas

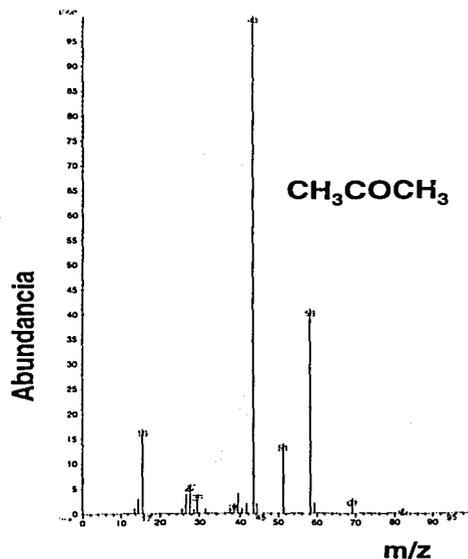


Figura E20. Espectro de masas de la *propanona* a partir de un experimento a 250°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

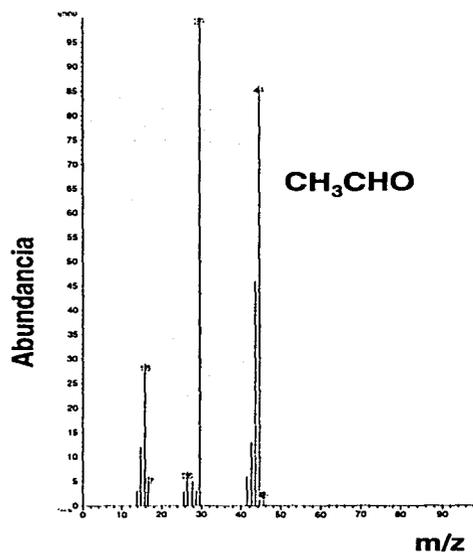


Figura E21. Espectro de masas del *acetaldehído* a partir de un experimento a 250°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

Éteres

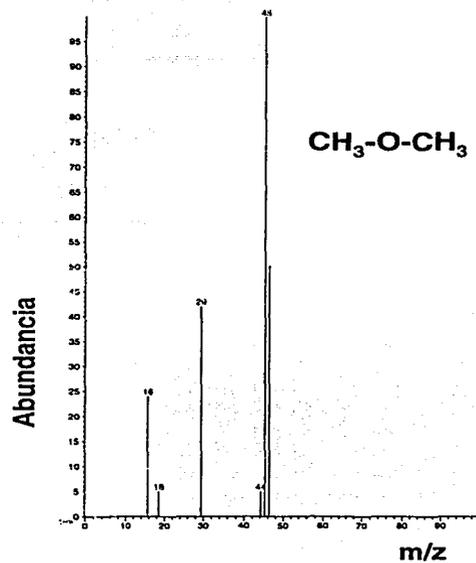


Figura E229. Espectro de masas del *metil, metil éter* a partir de un experimento a 200°C y una mezcla de gases N. Los espectros son obtenidos en un sistema CG-EI-EM.

Apéndice F Bioenergética

Energía Libre y generación de ATP

La tendencia de un sistema químico hacia el desorden puede expresarse cuantitativamente como energía libre (G). Si la cuantificación no es de la tendencia sino del cambio en la energía libre éste se expresará como ΔG . Esta unidad refleja la cantidad de desorden generado en el universo cuando ocurre una reacción. Una tendencia "intensa" hacia el desorden indica que la formación de los productos es favorecida y su ΔG será negativa (exotérmica). Lo anterior se aprecia al encontrarse que en aquellas reacciones con una ΔG° más negativa que -12.55 kJ/mol, más del 99% de los reactivos son convertidos en productos una vez alcanzado el equilibrio, mientras que en las reacciones con una ΔG positiva (endotérmicas) los reactivos^a son favorecidos en el equilibrio (Solomons, 1996). A consecuencia de lo anterior, las vías metabólicas^b serán impulsadas por reacciones favorables (exotérmicas) que ocurrirán durante los primeros pasos y éstas compensarán al resto de las reacciones, que generalmente son las responsables de las funciones vitales y ocurren con una ΔG cercana a cero o positiva. La relación cuantitativa entre las reacciones de consumo y desprendimiento de energía no es completamente equivalente. Las vías metabólicas logran activar la síntesis de compuestos mediante el acoplamiento o combinación de reacciones desfavorables con favorables. Los seres vivos tienen como reacción exotérmica estándar la hidrólisis de ATP (ver reacción A). Las reacciones con una $\Delta G^\circ \leq -25$ kJ/mol se consideran altamente energéticas y son capaces de transmitir cantidades relativamente elevadas de energía hacia las reacciones endotérmicas. El ATP tiene la ventaja de ser estable bajo condiciones fisiológicas, convirtiéndose en la unidad de intercambio de energía más generalizada (Voet & Voet, 1995).



Potencial Redox

El potencial de reducción se relaciona directamente con la energía libre (Madigan *et al*, 1998) y su relación se expresa como: $\Delta G^\circ = -nF \Delta E_o'$ donde: n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96.48 kJ/V), $\Delta E_o'$ es el valor resultante de restar el par que acepta los electrones (E_o') al par donador de electrones.

^a Algunos estándares de factores que pueden afectar la estimación de ΔG se representan agregando a ΔG los símbolos: (°) para 1 atm de presión y una concentración de los reactivos de 1M y (') con las anteriores condiciones y pH = 7. La ΔG tiene como unidades: kJ/mol y kcal/mol (Madigan *et al*, 1998).

^b *Vía metabólica*, serie de reacciones enzimáticas consecutivas que producen productos específicos. Sus reactivos, intermediarios o productos se refieren como metabolitos.

^c La hidrólisis de una molécula de ATP genera un energía equivalente a 0.304 eV/molécula ó 1.16×10^{-23} kJ (Schultze-Makuch & Irwin, 2002).

Glosario

Adsorber: Atraer y retener en la superficie de un cuerpo moléculas o iones de otro cuerpo.

Agregación: Crecimiento por acumulación de polvo y gas en los cuerpos grandes como planetas, estrellas y lunas.

Albedo: Reflectancia. Fracción de luz reflejada por un planeta o luna de la luz total solar incidente. Albedos altos indican superficies brillantes y albedos bajos superficies oscuras (una superficie blanca tiene un albedo de 1.0).

Astenósfera: Zona del planeta localizada directamente debajo de la litósfera, que es un fluido suficientemente convectivo. En ésta pueden generarse los magmas y las ondas sísmicas son fuertemente atenuadas.

Autotrofia: Literalmente alimentarse por sí mismo. La capacidad de un organismo de obtener sus nutrientes esenciales al sintetizar materiales no orgánicos a partir del ambiente y no por consumo de materiales orgánicos. Las plantas fotosintéticas y las bacterias quimiosintéticas son ejemplos de organismos autótrofos.

Biomasa: Materia total de los seres que viven en un lugar determinado, expresada en peso por unidad de área o de volumen. Materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. La formación de materia viva o biomasa ocurre a partir de procesos altamente energéticos, por ejemplo la fotosíntesis, a través de éstos se producen moléculas de alto contenido energético (en forma de energía química).

Biosfera: Conjunto de los medios donde se desarrollan los seres vivos. Conjunto de los seres vivos del planeta.

Campo magnético: Volumen afectado por el magnetismo de un objeto.

Constante dieléctrica: Propiedad de la materia de interactuar con cargas eléctricas, reduciendo la fuerza entre cargas opuestas. Representa la razón entre la densidad de flujo eléctrico y el campo eléctrico. Esta constante es importante para explicar las propiedades de los solventes líquidos. El agua tiene una de las constantes dieléctricas más altas entre los líquidos.

Corteza: Capa más externa o cubierta de un planeta o satélite diferenciado. La corteza es definida por su composición química y no por sus propiedades mecánicas.

Criovulcanismo: Liberación de agua o agua-nieve (posiblemente acompañada de otros compuestos diferentes al agua) en ambientes fríos ya sea en forma explosiva (géiseres, por ejemplo) o como flujos superficiales.

Cromatografía de gases: Técnica química para separar mezclas gaseosas, en las que el gas pasa a través de una larga columna que contiene una fase absorbente que separa a la mezcla en sus componentes.

Enana café: Objeto que no tiene la masa suficiente para llegar a ser una estrella, ya que la lenta contracción que calienta su interior no llega a alcanzar el punto necesario para el comienzo de las reacciones termonucleares, que transformarán el hidrógeno en helio.

Enantiómero: Dos compuestos isómeros que no son superponibles y son imágenes especulares uno del otro son enantiómeros. Uno de ellos será dextrógiro y el otro levógiro (desvían el plano de la luz a la derecha y a la izquierda, respectivamente).

Excentricidad: Número que define la forma de un elipse u órbita planetaria. Es la razón de la distancia desde el centro al foco (distancia focal) y el eje semi-mayor (la excentricidad es cero en un círculo perfecto).

Fotoautotrofia: La capacidad de los organismos *autótrofos* de generar la energía que requieren a partir de la luz solar, por medio de la fotosíntesis. Las plantas verdes son fotoautótrofas.

Heterótrofo: Organismo que obtiene su nutrición de fuentes exteriores, utilizando como alimento sustancias orgánicas combinadas.

Hidrocarburos: Compuestos cuyas moléculas contienen solo átomos de carbono e hidrógeno y se agrupan en alcanos, alquenos, alquinos y aromáticos.

Infiltraciones frías (*cold seeps*): Sitios en lecho marino de liberación de fluidos originados por la subducción o la compresión por tectonismo del material sedimentario. A estas regiones se asocian comunidades quimiosintéticas que aprovechan el azufre o metano liberado.

Meteorito carbonáceo: Un tipo de meteoritos primitivos caracterizados por la dominancia de hidratados y compuestos orgánicos (carbonados).

Punto eutéctico Combinación de las condiciones: composición y temperatura que producen el punto inferior al que una solución se congelará o se fundirá.

Quimioautótrofo: La capacidad de un organismo autótrofo (que se alimenta por sí mismo) de generar la energía que requiere de ciertas reacciones químicas (por ejemplo a través de la metanogénesis).

Reología: La reología estudia el comportamiento de sólidos o fluidos cuando son sometidos a esfuerzos. En el caso de los sólidos, sufrirán una deformación elástica, plástica o quebradiza dependiendo del esfuerzo aplicado, de la viscosidad del material y de las condiciones de temperatura y presión a las que esté sometido.

Resonancia orbital: Si un satélite "b" orbita con el doble de tiempo del siguiente satélite más cercano al planeta (satélite "a"), el satélite "b" tendrá una resonancia 2:1. Las interacciones gravitacionales se acentúan por la resonancia en este sistema de satélites.

Rotación sincronizada: La rotación de un satélite o planeta en el que los periodos orbital y rotacional están acoplados, el valor de su acoplamiento *spin-órbita* es 1:1.

Unidad Astronómica (UA): Originalmente significaba el eje semi-mayor de la órbita de la Tierra, ahora se define como el eje semi-mayor de una órbita con la masa y el periodo que Gauss asumió para la Tierra. Representada por el valor de 149.6×10^6 km.

Zona habitable: Región espacial alrededor de una estrella en la que un cuerpo es capaz de mantener agua líquida.

Bibliografía

Aislabie, J., M. McLeod & R. Fraser, 1998, Potential for biodegradation of hydrocarbons in soil from the Ross Dependency, Antarctica, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **49, 210-214.**

Alargov, D. K., S. Deguchi, K. T. Sujii & K. Horikoshi, 2002, Reaction behaviors of glycine under super- and subcritical water conditions, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **32 (1) 1-12.**

Amend, J. P. & E. L. Shock, 2001, Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria, *FEMS Microbiology Reviews* **25, 175-243.**

Anderson, J. D., E. L. Lau, W. L. Sjogren, G. Schubert & W. B. Moore, 1997, Europa's differentiated from Two Galileo Encounters, *Science* **276, 1236-1239.**

Anderson, J. D., G. Schubert, R. A. Jacobson, E. L. Lau, W. B. Moore, W. L. Sjogren, 1998, Europa's Differentiated Internal Structure: Inferences from Four Galileo Encounters, *Science* **281, 2019-2022.**

Anderson, R. T. & D. R. Lovley, 2000, Hexadecane decay by methanogenesis, *Nature* **404, 722-723.**

Andrews, J. E., P. Brimblecombe, T. D. Jickells & P. S. Liss, 1996, *An introduction to Environmental Chemistry*, Blackwell Science, UK, 209 pp.

Aveledo-Vázquez, M. & E. M. Guerrero-Escalante, 1999, *La búsqueda de vida extraterrestre*, Mc Graw-Hill, España, 405 pp.

Bada, J. L. & A. Lazcano, 2002, Some Like It Hot, But Not the First Biomolecules, *Science* **296, 2982-2983.**

Baker, L. L, 2002, Hydrothermal Chemical Fluxes in an European Ocean, *Lunar and Planetary Science Conference XXXIII*, **1251, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).**

Blake, R.E., J. C. Alt & A. M. Martini, 2001, Oxygen isotope ratios of PO₄: An inorganic indicator of enzymatic activity and P metabolism and a new biomarker in the search for life, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **98 (5) 2148-2153.**

Brandes, J. A., N. Z. Boctor, G. D. Cody, B. A. Cooper, R. M. Hazen & H. S. Yoder Jr, 1998, Abiotic nitrogen reduction on the early Earth, *Nature* **395, 365-367.**

Brochier, C. & H. Philippe, 2002, A non-hyperthermophilic ancestor for Bacteria, *Nature* **417, 244.**

Brucato, J. R., M. E. Palumbo & G. Strazzulla, 1997, Carbonic acid by Ion Implantation in Water/Carbon Dioxide Ice Mixtures, *Icarus* **125, 135-144.**

Bunch, T. E. & S. Chang, 1980, Carbonaceous Chondrites-II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface compositions, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44, 1543-1577.**

Carlson, R. W., M. S. Anderson, R. E. Johnson, W. D. Smythe, A. R. Hendryx, C. A. Barth, L. A. Soderblom, G. B. Hansen, T. B. McCord, J. B. Dalton, R. N. Clark, J. H. Shirley, A. C. Ocampo, D. L. Matson, 1999, Hydrogen Peroxide on Europa, *Science* **283, 2062-2064.**

Carlson, R. W., M. S. Anderson, R. E. Johnson, M. B. Schulman & A. H. Yavrouian, 2002, Sulfuric Acid Production on Europa: The Radiolysis of Sulfur in Water Ice, *Icarus* **157, 456-463.**

Carr, M. H., M. J. S. Belton, C. R. Chapman, M. E. Davies, P. Geissler, R. Greenberg, A. S. McEwen, B. R. Tufts, R. Greeley, R. Sullivan, J. H. Head, R. T. Pappalardo, K. P. Klaasen, T. V. Johnson, J. Kaufman, D. Senske, J. Moore, G. Neukum, G. Schubert, J. A. Burns, P. Thomas & J. Veverka, 1998, Evidence for a subsurface ocean on Europa, *Nature* **391, 363-365.**

Cassen, P. & R. T. Reynolds, 1979, Is there liquid water on Europa?, *Geophys. Res. Lett.* **6 (9) 731-734.**

Cassen, P., S. J. Peale & R. T. Reynolds, 1980, Tidal dissipation in Europa: a correction, *Geophys. Res. Lett.* **7 (11) 987-988.**

Cassen, P. M., S. J. Peale & R. T. Reynolds, 1982, Structure and thermal Evolution of the Galilean satellites, en *Satellites of Jupiter* edit. por D. Morrison, The University of Arizona Press, USA, 93-128.

Chapelle, F. H., K. O'Neill, P. M. Bradley, B. A. Methé, S. A. Ciuffo, L. L. Knobel & D. R. Lovley. 2002. A hydrogen-based subsurface microbial community dominated by methanogens. *Nature* **415, 312-315.**

Cordero-Tercero, M. G., 2002, *Evidencias Sobre el Origen de las Crestas en el Satélite Europa*, Tesis de Doctorado en Ciencias (Física Espacial), UNAM, Facultad de Química, 175 pp.

Christiansen, E. H. & W. K. Hamlin, 1995, *Exploring the Planets*, Prentice Hall, EUA, 500 pp.

Christner, B. C., E. Mosley-Thompson, L. G. Thomson, V. Zagorodnov, K. Sandman & J. N. Reeve, 2000, Recovery and Identification of Viable Bacteria Immured in Glacial Ice, *Icarus* **144, 479-485.**

Chyba, C. F., 1997, Life on other moons, *Nature* **385, 201.**

Chyba, C. F., 2000a, Energy for microbial life on Europa, *Nature* **403, 381-382.**

Chyba, C. F., 2000b. Searching for Life on Europa from a Spacecraft Lander. *National Research Council Committee on Astrobiology: Workshop on Life Detection*. 1-9.

Chyba, C. F. & K. P. Hand, 2001, Enhanced: Life Without Photosynthesis, *Science* **292**, 2026-2027.

Chyba, C. F. & C. B. Phillips, 2001, Possible ecosystems and the search for life on Europa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98** (3) 801-804.

Chyba, C. F. & C. B. Phillips, 2002, Europa as abode of life, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **32**, 47-68.

Clark, R. N., F. P. Fanale & M. J. Gaffey, 1983, Surface Composition of Natural Satellites, en *Satellites* edit. por J. A. Burns & M. Shapley, University of Arizona Press, USA, 437-491.

Cody, G. D., N. B. Boctor, T. R. Filley, R. M. Hazen, J. H. Scott, A. Sharma & H. S. Yoder Jr., 2000, Primordial Carbonylated Iron-Sulfur Compounds under Synthesis of Piruvate, *Science* **289**, 1337-1340.

Collins, G. C., J. W. Head & R. T. Pappalardo, 2000, Chaos formation on Europa: Plausibility of the melt-through and solid state diapir models, *Lunar and Planetary Science Conference XXXI*, **1033**, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).

Consolmagno, G. J. & J. S. Lewis, 1976, Structural and thermal models of icy galilean satellites, en *Galilean Satellites* edit. por T. Gehrels y M. S. Mathews, Academic Press, USA, 1035-1051.

Consolmagno, G. J. & J. S. Lewis, 1977, Preliminary thermal history models of Icy Satellites, en *Planetary Satellites* edit. por J. A. Burns, University of Arizona Press, USA, 492-500.

Consolmagno, G. J. & J. S. Lewis, 1978, The evolution of Icy Satellite Interiors and Surfaces, *Icarus* **34**, 280-293.

Cooper, J. F., R. E. Johnson, B. H. Mauk, H. B. Garrett & N. Gehrels, 2001, Energetic Ion and Irradiation of the Icy Galilean Satellites, *Icarus* **149**, 133-159.

Corliss, J. B., J. Dymond, L. I. Gordon, J. M. Edmond, R. P. von Herzen, R. D. Ballard, K. Green, D. Williams, A. Bainbridge, K. Crane & T. H. van Andel, Submarine Thermal Springs on the Galápagos Rift, *Science*. **203**, 1073-1083.

De la Rosa-Canales, J. G., 2001, *Estudio de Irradiaciones tipo relámpago en una atmósfera simulada de Titán*, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas (Química Analítica), UNAM, Facultad de Química, 119 pp.

Delille, D., A. Bassères, A. Dessommes, 1997, Seasonal Variation of Bacteria in Sea Ice Contaminated by Diesel Fuel and Dispersed Crude Oil, *Microb Ecol* **33**, 97-105.

- Dick, S. J.**, 1996, *The Biological Universe*. Cambridge University Press, Cambridge, 578 pp.
- Dick, S. J.**, 1998, *Life on Other Worlds: the 20th Century Extraterrestrial Life Debate*, Cambridge University Press, Cambridge, 290 pp.
- Dojka, M. A., P. Hugenholtz, S. K. Haak & N. R. Pace**, 1998, Microbial Diversity in a Hydrocarbon- and Chlorinated-Solvent Contaminated Aquifer Undergoing Intrinsic Bioremediation, *Appl. Environm. Microbiol.* **64** (10) 3869-3877.
- Domingue, D. & A. Verbiscer**, 1997, Re-Analysis of the Solar Phase Curves of the Icy Galilean Satellites, *Icarus* **128**, 47-74.
- Drake, F. & D. Sobel**, 1992, *Is Anyone Out There? The Scientific Search for Extraterrestrial Intelligence*, Delacorte Press, N.Y., 272 pp.
- Duhem, P.**, 1985, *Medieval Cosmology, Theories of Infinity, Place, Time, Void and the Plurality of Worlds*, The University of Chicago Press, Chicago & London, 601 pp.
- Erderfield, H. & A. Schuldtz**, 1996, Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Fluxes and the Chemical Composition of the Ocean, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **24**, 191-224.
- Edwards, M. R.**, 1998, From a soup or a seed? Pyritic metabolic complexes in the origin of life, *TREE* **13** (5) 178-181.
- Fagents, S. A., S. D. Kadel, R. Greeley, R. L. Kirk & the Galileo SSI team**, 1998, Styles of cryovolcanism on Europa: Summary of Evidence from the Galileo Nominal Mission, *Lunar and Planetary Science Conference XXIX*, **1721**, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).
- Fagents, S. A., R. G. Greeley, R. J. Sullivan, R. T. Pappalardo, L. M. Prockter & The Galileo SSI Team**, 2000, Cryomagmatic Mechanisms for the formation of Rhadamanthys Linea, Triple Band Margins, and Other Low-Albedo Features on Europa, *Icarus* **144**, 54-88.
- Fanale, P. F., Y. H. Li, E. De Carlo, C. Farley, S. K. Sharma & K. Horton**, 2001, An experimental estimate of Europa's "ocean" composition independent from Galileo orbital remote sensing, *Journal of Geophysical Research* **106** (7) 14,595-15,600.
- Field, C. B., M. J. Behrenfeld, J. T. Randerson & P. Falkowski**, 1998, Primary Production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components, *Science* **281**, 237-240.
- Frankel, C.**, 1996, *Volcanoes of the Solar System*, Cambridge University Press, Cambridge, 232 pp.
- Gaidos, E. J., K. H. Nealson & J. L. Kirschvink**, 1999, Life in Ice-Covered Oceans, *Science* **284**, 1631-1633.
- Gaidos, E. J. & F. Nimmo**, 2000, Tectonics and water on Europa, *Nature* **405**, 637.

Galtier, N., N. Tourasse & M. Gouy, 1999, A Nonhyperthermophilic Common Ancestor to Extant Life Forms, *Science* 283, 220-221.

Geissler, P. E., D. P. O'Brien, Y. R. Greenberg, 2001, Silicate volcanism on Europa, *Lunar and Planetary Science Conference XXXII, 2068*, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).

Gerstein, M. & M. Levitt, 1998, El agua y las moléculas de la vida, *Sci. Amer.* 279 (4) 58-63.

Goldsmith, D. & T. Owen, 1980, *The search for life in the Universe*, The Benjamin Cummings Publishing Co., EUA, 212-216.

Greeley, R., R. Sullivan, J. Klemaszewsky, K. Homan, J. W. Head III, R. T. Pappalardo, J. Veverka, B. E. Clark, T. V. Johnson, K. P. Klaasen, M. Belton, J. Moore, E. Asphaug, M. H. Carr, G. Neukum, T. Denk, C. R. Chapman, C. B. Pilcher, P. E. Geissler, R. Greenberg & R. Tufts, 1998, Europa: Initial Galileo Observations, *Icarus* 135, 4-24.

Greenberg, R., P. Geissler, G. Hoppa, B. R. Tufts, D. D. Durda, R. Pappalardo, J. W. Head, R. Greeley, R. Sullivan & M. H. Carr, 1998, Tectonic Processes on Europa: Tidal Stresses, Mechanical Response, and Visible Features, *Icarus* 135, 64-78.

Greenberg, R., G. V. Hoppa, B. R. Tufts, P. Geissler & J. Riley, 1999, Chaos on Europa, *Icarus* 141, 263-286.

Geissler, P. E., R. Greenberg, G. Hoppa, P. Helfstein, A. McEwen, R. Pappalardo, R. Tufts, M. Ockert-Bell, R. Sullivan, R. Greeley, M. S. J. Belton, T. Denk, B. Clark, J. Burns, J. Veverka & The Galileo Imaging Team, Evidence for a non-synchronous rotation of Europa, *Nature* 391, 368-370.

Habicht, K. & D. E. Canfield, 2001, The effect of sulfate concentration on the sulfur isotope fractionation during sulfate reduction by sulfate-reducing bacteria, *Lunar and Planetary Science Conference XXXII, 3695*, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).

Hannington, M. D., I. R. Jonasson, P. M. Herzig & S. Peterson, 1995, Physical and Chemical Processes of Seafloor Mineralization at Mid-Ocean Ridges, en *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions*, edit. por S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux & R. E. Thompson, Geophysical Monograph 91, American Geophysical Union, USA, 115-157.

Heath, M. J., L. R. Doyle, M. M. Joshi & R. M. Haberle, 1999, Habitability of planets around red dwarf stars, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 29, 405-424.

Heider, J., A. M. Spormann, H. R. Beller & F. Widdel, 1999, Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons, *FEMS Microbiology Reviews* 22, 459-473.

Hoagland, R. C., 1980, The Europa Enigma, *Star and Sky*, Enero, 18-31.

Holm, N. G. & E. M. Anderson, 1995, Abiotic synthesis of organic compounds under the conditions of submarine hydrothermal systems: a perspective, *Planet. Space. Sci.* **43, (1,2) 153-159.**

Holm, N. G. & J. L. Charlou, 2001, Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid Atlantic Ridge, *Earth and Planetary Science Letters* **191, 1-8.**

Holm, N. G. & R. J. C. Henket, 1992, Hydrothermal Systems: Their varieties, dynamics, and suitability for prebiotic chemistry, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **22, 15-31.**

Hoover, R. B., F. Hoyle, N. C. Wickramasinghe, M. J. Hoover & S. AL-Mufti, 1999, Diatoms on Earth, Comets, Europa and in interstellar space, *Astrophysics and Space Sciences* **268, 197-224.**

Hoppa, G. V., B. R. Tufts, R. Greenberg & P. E. Geissler, 1999, Formation of Cycloidal Features on Europa, *Science* **285, 1899-1902.**

Horita, J. & M. E. Berndt, 1999, Abiogenic Methane Formation and Isotopic Fractionation Under Hydrothermal Conditions, *Science* **285, 1055-1057.**

Irion, R., 2002, Astrobiologists Try to 'Follow the Water to Life', *Science* **296, 647-648.**

Jakosky, B., 1998, *The Search for Life on Other Planets*, Cambridge University Press, Cambridge, p.114.

Jakosky, B. M. & E. L. Shock, 1998, The Biological Potential of Mars, the early Earth, and Europa, *Journal of Geophysical Research* **103 (E8) 19,359-19,364.**

Jonson, R. E., R. M. Waite, W. S. Lewis, 1998, Europa's surface composition and sputter-produced ionosphere, *Geophysical Research Letters* **25 (17) 3,257-3,260.**

Jupp, T. & A. Schultz, 2000, A thermodynamic explanation for black smoker temperatures, *Nature* **403, 880-883.**

Kargel, J. S., 1991, Brine Volcanism and the Interior Structures of Asteroids and Icy Satellites, *Icarus* **94, 368-390.**

Kargel, J. S., 1998, The salt of Europa, *Science* **280, 1211-1212.**

Kargel, J. S., J. Z. Kaye, J. H. Head III, G. M. Marion, R. Sassen, J. K. Cowley, O. P. Ballesteros, S. A. Grant & D. L. Hogenboom, 2000, Europa's Crust and Ocean: Origin, Composition and the Prospects for Life, *Icarus* **148, 226-265.**

Karl, D. M., 1995, Ecology of Free-Living, Hydrothermal Vent Microbial Communities en *Microbiology of Deep-Sea Hydrothermal Vents*, CRC Press, USA, 35-124.

Karner, M. B., E. F. Delong & D. M. Karl, 2001, Archaeal dominance in the mesopelagic zone on the Pacific Ocean, *Nature* 409, 507-510.

Keefe, A. D., S. L. Miller, G. McDonald & J. Bada, 1995, Investigation of the prebiotic synthesis of amino acids and RNA bases from CO₂ using FeS/H₂S as a reducing agent, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 92, 11904-11906.

Keller, M., E. Blösch, G. Wächtershäuser & K. O. Stetter, 1994, Formation of amine bonds without a condensation agent and implications for origin of life, *Nature* 368, 836-838.

Keller, L. P., S. Hony, J. P. Bradley, F. J. Molster, L. B. F. M. Waters, J. Bouwman, A. de Koter, D. E. Brownlee, G. J. Flynn, T. Henning & H. Mutschke, 2002, Identification of iron sulphide grains in protoplanetary disks, *Nature* 417, 148-150.

Kelley, D. S., 1996, Methane-rich fluids in the oceanic crust, *Journal of Geophysical Research* 101 (B2) 2943-2962.

Kempe, S. & J. Kazmierczak, 2002, Biogenesis and Early Life on Earth and Europa: Favored by an Alkaline Ocean?, *Astrobiology* 2 (1) 123-130.

Khurana, K. K., M. G. Kivelson, D. J. Stevenson, G. Schubert, C. T. Russell, R. J. Walker & C. Polansky, 1998, Induced magnetic field as evidence for subsurface oceans in Europa, *Nature* 395, 777-780.

Kimura, J. & K. Kurita, 2002, The thermal anomaly at the base of internal ocean caused by hydrothermal circulation in Europa, *Lunar and Planetary Science Conference XXXIII*, 1492, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).

Kingston-Tivery, M., 1995, Modelling Chimney Growth and Associated Fluid Flow at Seafloor Hydrothermal Vent Sites, en *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions*, edit. por S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux & R. E. Thompson, Geophysical Monograph 91, American Geophysical Union, USA, 158-177.

Kivelson, M. G., K. K. Khurana, S. Joy, C. T. Russell, D. J. Southwood, R. J. Walker & C. Polansky, 1997, Europa's Magnetic Signature: Report from Galileo's Pass on 19 December 1996, *Science* 276, 1239-1241.

Kivelson, M. G., K. K. Khurana, C. T. Russell, M. Volwerk, R. J. Walker & C. Zimmer, 2000, Galileo Magnetometer Measurements: A Stronger Case for a Subsurface Ocean at Europa, *Science* 289, 1340-1343.

Koog, D. A. S. & J. J. Leary, 1994, *Análisis Instrumental*, España, McGrawHill, 435 pp.

Kral, T. A., K. M. Brink, S. L. Miller & C. P. McKay, 1998, Hydrogen consumption by methanogens on the Early Earth, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 28, 311-319.

Kustov, O. L. & V. A. Kronrod, 2001, Core sizes and Internal Structure of Earth's and Jupiter's Satellites, *Icarus* 151, 204-227.

Lanoil, B. D., R. Sassen, M. T. LaDuc, S. T. Sweet & K. H. Nealson, 2001, Bacteria and Archaea Physically Associated with Gulf of Mexico Gas Hydrates, *Appl. Environ. Microbiol.* 67 (11) 5143-5153.

Lederberg, J., 1960, Exobiology: Approaches to Life beyond the Earth, *Science* 132, 393-400.

Levy, M., S. L. Miller, K. Brinton & J. L. Bada, 2000, Prebiotic Synthesis of Adenine and Amino Acids Under Europa-like Conditions, *Icarus* 145, 609-613.

Lewis, J. S., 1971a, Satellites of the other planets: Thermal Models, *Science* 172, 1127-1128.

Lewis, J. S., 1971b, Satellites of the Outer Planets: Their Physical and Chemical Nature, *Icarus* 15, 174-183.

Lewis, J. S., 1995, Pluto and the Icy Satellites of the Outer Planets en *Physics and Chemistry of the Solar System*, Academic Press, EUA, p. 234.

Madigan, M. T., J. M. Martinko & J. Parker. 1998. *Brock, Biología de los Microorganismos*. Prentice Hall. España. 986 pp.

Maier, R. M., I. L. Pepper, C. P. Gerba, 2000, *Environmental Microbiology*, Academic Press, EUA, 585 pp.

Margesin, R. & F. Schinner, 2001, Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments, *Appl Microbiol Biotechnol.* 56, 650-663.

Mason, B., 1963, The carbonaceous chondrites, *Space Science Reviews* 1, 621-646.

Matson, D. C., G. J. Veeder, T. V. Jonson, D. L. Boney & A. G. Davies, 2002, The mystery of Io's warm polar regions: Implications for heat flow, *Lunar and Planetary Science Conference XXXIII*, 1423, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).

Matsuno, K. & R. Swenson, 1999, Thermodynamics in the progressive mode and its role in the context of the origin of life, *BioSystems* 51, 53-61.

McCollom, T. M. & E. L. Shock, 1997, Geochemical constraints on chemolithoautotrophic metabolism by microorganisms in seafloor hydrothermal systems, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(20) 4375-4391.

McCollom, T. M. & E. L. Shock, 1998, Fluid-rock interactions in the lower oceanic crust: Thermodynamic models of hydrothermal circulation, *Journal of Geophysical Research* 103 (B1) 547-575.

McCullom, T. M., 1999, Methanogenesis as a potential source of chemical energy for primary biomass production by autotrophic organisms in hydrothermal systems on Europa, *Journal of Geophysical Research* **104** (E12) 30,729-30,742.

McCord, T. B., G. B. Hansen, F. P. Fanale, R. W. Carlson, D. L. Matson, T. V. Johnson, W. D. Smythe, J. K. Crowley, P. D. Martin, A. Ocampo, C. A. Hibbitts, J. C. Granahan & the NMS team, 1998, Salts on Europa's Surface Detected by Galileo's Near Infrared Mapping Spectrometer, *Science* **280**, 1242-1245.

McKay, C. P., 1991, Urey Prize Lecture: Planetary Evolution and the Origin of life, *Icarus* **91**, 93-100.

McKay, C. P., 1998, The search for extraterrestrial biochemistry on Mars and Europa, en *Exobiology, Matter, Energy, and Information in the Origin and Evolution of Life in The Universe*, edit. por J. Chela-Flores & F. Raulin, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 219-227.

McKay, C. P. & W. L. Davis, 1999, *Planets and the Origin of Life*, en Enciclopedia of the Solar System, Academic Press, USA, 889-903.

McKay, C. P., W. L. Davis, E. I. Friedman & R. Y. Morita, 2000, Planetary protection for Europa, *33rd Cospar, Scientific Assembly*, **F3.5-0005**.

McKinnon, W. B., 1996, Evolution of the interior of Europa, and the plausibility of active present-day hydrothermal systems, en *European Ocean Conference*, San Juan Capistrano Research Institute, San Juan Capistrano, Calif., 50-51.

McKinnon, W. B. & E. L. Shock, 2001, Ocean Karma: what goes around comes around on Europa (or does it?), *Lunar and Planetary Science Conference XXXII*, **2181**, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).

Michaelis, W., R. Seifert, K. Nauhaus, T. Treude, V. Thiel, M. Blumenberg, K. Knittel, A. Gieseke, K. Peterknecht, T. Pape, A. Boetius, R. Amann, B. Barker Jørgensen, F. Widdel, J. Peckmann, N. V. Pimenov & M. B. Gulin, 2002, Microbial Reefs in the Black Sea Fueled by Anaerobic Oxidation of Methane, *Science* **297**, 1013-1015.

Miller, S. & L. E. Orgel, 1974, *The Origins of Life on Earth*, Prentice Hall, EUA, 97-99.

Miller, S. L., 1992, The Prebiotic Synthesis of Organic Compounds as a Step Toward the Origin of Life, en *Mayor events in the History of Life*. edit. por J. W. Schopf, Jones and Bartlett Publishing, USA, 1-28.

Ming-So, Chi & L. Y. Young, 1999, Isolation and Characterization of a Sulfate-reducing Bacterium That Anaerobically Degrades Alkanes, *Applied and Environmental Microbiology* **65** (7) 2969-2976.

Miyakawa, S., H. J. Cleaves & S. L. Miller, 2002, The Cold Origin of Life: A. Implications based on the hydrolytic stabilities of hydrogen cyanide and formamide, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **32**, 195-208.

Monnard, P. A., C. L. Apel, A. Kanavarioti & D. W. Deamer, 2002, Influence of Ionic Inorganic Solutes on Self-Assembly and Polymerization Processes Related to Early Forms of Life: Implications for a Prebiotic Aqueous Medium, *Astrobiology* 2 (2) 139-152.

Moore, W. B. & G. Schubert, 2000, The Tidal Response of Europa, *Icarus* 147, 317-319.

Morrison, D. & D. P. Cruikshank, 1974, Physical properties of the Natural Satellites, *Space Science Reviews*, 15, 641-739.

Morrison, D., 1982, Introduction to the satellites of Jupiter, en *Satellites of Jupiter* edit. por D. Morrison, University of Arizona Press, USA, 3-43.

Mueller, S. & W. B. McKinnon, 1988, Three-Layered Models of Ganymede and Callisto: Compositions, Structures, and Aspects of Evolution, *Icarus* 76, 437-464.

Mursky, G., 1996, *Introduction to planetary volcanism*, Prentice Hall, EUA, 293 pp.

Neubauer, F., 1998, Oceans inside Jupiter's moons, *Nature* 395, 749-751.

National Research Council, 1999, *A Science Strategy for the Exploration of Europa*, Committee on Planetary and Lunar Exploration, Space Studies Board, Commission on Physical Sciences, Mathematics, and Applications, National Academy of Sciences Press, USA, 80 pp.

Ogasawara, H., A. Yoshida, E. I. Mai, H. Honda., K. Hatori & K. Matsuno, 2000, Synthesizing oligomers from monomeric nucleotides in simulated hidrothermal environments, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 30, 519-526.

Oró, J., S. W. Squyres, R. T. Reynolds, and T. M. Mills, 1992, Europa: prospects for an Ocean and exobiological implications, en *Exobiology in Solar System Exploration* NASA SP 512, ed. por G. Carle, D. Schwartz, J. Huntington, EUA, 103-125.

Pannekoek, A., 1989, *A History of Astronomy*, Dover Publications Inc., NY, 521 pp.

Pappalardo, R. T., R. Greeley, J. W. Head, R. J. Sullivan, M. H. Carr, C. R. Chapman, R. Greenberg, P. Geissler, B. R. Tufts, C. Phillips, A. McEwen, M. J. S. Belton & Galileo Imaging Team, 1997, Geology of Europa: as Revealed by Galileo Imaging, *Bull. Am. Astron. Soc.* 29, 984.

Pappalardo, R. T., J. W. Head, R. Greeley, R. J. Sullivan, C. Pilcher, G. Schubert, W. B. Moore, M. J. S. Belton & D. L. Goldsby, 1998, Geological evidence for solid-state convection in Europa's ice shell, *Nature* 391, 365-367.

Pappalardo, R. T., M. J. S. B. Belton, H. H. Breneman, M. H. Carr, C. R. Chapman, G. C. Collins, T. Denk, S. Fagents, P. E. Geissler, B. Giese, R. Greeley, R. Greenberg, J. W. Head, P. Helfenstein, G. Hoppa, S. D. Kadel, K. P. Klaasen, J. E. Klemaszewsky, K. Magee, A. S. McEwen, J. M. Moore, W. B. Moore, G. Neukum, C. B. Phillips, L. M. Prockter, G. Schubert, D. A. Senske, R. J. Sullivan, B. R. Tufts, E. P. Turtle, R. Wagner & K. K. Williams, 1999a,

Does Europa have a subsurface ocean? Evaluation of the geological evidence, *Journal of Geophysical Research* **104**, (E10) 24,015-24,055.

Pappalardo, R. T., J. W. Head & R. Greeley, 1999b, The hidden Ocean of Europa, *Sci.Amer.* **281 (4) 34-43.**

Pace, N. R., 2001, The Universal Nature of Biochemistry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98 (3) 805-808.**

Palmer, M. R. & G. G. J. Ernst, 1998, Generation of hidrothermal megaplumes by cooling of pillow basalts at mid-ocean ridges, *Nature* **393, 643-647.**

Parkes, J., 1999, Cracking anaerobic bacteria, *Nature* **401, 217-218.**

Pedersen, K., 2000, Exploration of deep intraterrestrial microbial life: current perspectives, *FEMS Microbiology Letters* **185, 9-16.**

Pierazzo, E. & C. F. Chyba, 2000, Impact delivery of organics to Europa, *Lunar and Planetary Science Conference XXXI*, **1656, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).**

Pollack, J. B. & F. Fanale, 1982, Origin and Evolution of the Jupiter, *Satellites of Jupiter*, edit. por D. Morrison; University of Arizona Press, USA, 872-910.

Prentice, A. J. R., 1996, Origin and bulk chemical composition of the galilean satellites and the primitive atmosphere of Jupiter: a Pre-Galileo Analysis, *Earth, Moon and Planets* **73, 237-258**

Priscu, J. C., E. E. Adams, W. Berry-Lyons, M. A. Voytek, D. W. Mogk, R. L. Brown, C. P. McKay, C. D. Takacs, K. A. Welch, C. F. Wolf, J. D. Kirshtein & R. Avci, 1999, Geomicrobiology of Subglacial Ice Above Lake Vostok, *Science* **286, 2141-2144.**

Ramírez-Jiménez, S. I., 1998, Estudio experimental de los procesos de descargas corona en la tropósfera de Titán, Tesis de Maestría (Química Analítica), UNAM, México. 128 pp.

Reimann, C. & P. de Caritat, 1998, *Chemical elements in the Environment factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*, Springer-Verlag, Australia, 397 pp.

Reynolds, R. T., S. W. Squyres, D. S. Colburn & C. P. McKay, 1983, On the Habitability of Europa, *Icarus* **56, 246-254.**

Reynolds, R. T., C. P. McKay & J. F. Kasting, 1987, Europa, Tidally heated oceans, and Habitable Zones around Giant Planets, *Adv.Space.Res.* **7 (5) 125-132.**

Rothschild, L. J. & R. L. Mancinelli, 2001, Life in extreme environments, *Nature* **409, 1092-1101**

Rushdi, A. I. & B. R. Simoneit, 2001, Lipid Formation by aqueous Fisher-Tropsch Type synthesis over a Temperature Range of 100 to 400°C, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 31 (1-2) 103-118.

Scattergood, T. W., 1987, Laboratory experiments in the study of the chemistry of the outer planets, *Adv. Space Res.* 7 (5) 99-108.

Schenk, P. M. & W. B. McKinnon, 1989, Fault offsets and Lateral Crustal Movement on Europa Evidence for a Mobile Ice Shell, *Icarus* 79, 75-100.

Schenk, P. M., 2002, Thickness constraints on the icy shells of the galilean satellites from a comparison of crater shapes, *Nature* 417, 419-421.

Schoonen, M. A. A. & Y. Xu, 2001, Nitrogen Reduction Under Hydrothermal Vent Conditions: Implications for the Prebiotic Synthesis of C-H-O-N Compounds, *Astrobiology* 1 (2) 133-142.

Schubert, G., D. J. Stevenson & K. Ellsworth, 1981, Internal Structures of the Galilean Satellites, *Icarus* 47, 46-59.

Schubert, G., T. Spohn & R. T. Reynolds, 1983, Thermal Histories, compositions and internal structures of the moons of the Solar System, en *Satellites*, ed. por J. A. Burns, M. Shapley, Academic Press, USA, 224-293.

Schulte, M. D. & E. L. Shock, 1993, Aldehydes in hydrothermal solution: standard partial molal thermodynamic properties and relative stabilities at high temperatures and pressures, *Geochim Cosmochim Acta* 57, 3835-3846.

Schultze-Makuch, D. & L. N. Irwin, 2001, Alternative Energy Sources Could Support Life on Europa, *Eos* 82 (13) 150.

Schultze-Makuch, D. & L. N. Irwin, 2002, Energy Cycling and Hypothetical Organisms in Europa's Ocean, *Astrobiology* 2 (2) 105-121.

Scott, H. P., Q. Williams & F. J. Ryerson, 2000, Experimental constraints on the chemical evolution of icy satellites, *Lunar and Planetary Science Conference XXXI, 2002*, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).

Seewald, J. S., 2001, Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (10) 1641-1664.

Seyfried, W. E. & M. J. Mottl, 1995, Geologic Setting and Chemistry of Deep-Sea Hydrothermal Vents, en *Deep-Sea Hydrothermal Vents* edit. por D. M. Karl, CRC Press, USA, 1-34.

Shen, Y., R. Buick & D. E. Canfield, 2001, Isotopic evidence for microbial sulfate reduction in the early Archaean era, *Nature* 410, 77-81.

Sherwood-Lollar, B. S., T. D. Westgate, J. A. Ward, G. F. Slater & G. Lacrampe-Couloume, 2002, Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust for global hydrocarbon reservoirs, *Nature* **416**, 522-524.

Shklovskii, I. S. & C. Sagan, 1966, *Intelligent life in the Universe*, Holden-Day, Inc. USA, 509 pp.

Shock, E. L., 1992, Chemical environments of submarine hydrothermal systems, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **22**, 67-107.

Shock, E. L., 1996, Hydrothermal systems as environments for the emergence of life, in *Evolution of Hydrothermal Ecosystems on Earth (and Mars?)*, Ciba Foundation Symposium 202, John Wiley & Sons, USA, 40-60.

Shock, E. L., High-temperature life without photosynthesis as a Model for Mars, *Journal of Geophysical Research* **102** (E10) 23,687-23,694.

Shock, E. L. Seeds of life?, *Nature* **416**, 380-381.

Shoemaker, E. M. & R. F. Wolfe, 1982, Cratering time scales for the Galilean satellites, in *Satellites of Jupiter* edit. por D.Morrison, The University of Arizona Press, USA, 277-339.

Showman, A. P. & R. Malhotra, 1999, The Galilean Satellites, *Science* **286**, 77-83.

Sieger, M. T., W. C. Simpson & T. M. Orlando, 1998, Production of O₂ on icy satellites by electronic excitation of low-temperature water ice, *Nature* **394**, 554-556.

Siegert, M. J., J. C. Ellis-Evans, M. Tranter, C. Mayer, J-R. Petit, A. Salamatin & J. C. Prisco, 2001, Physical, chemical and biological processes in Lake Vostok and other Antarctic subglacial lakes, *Nature* **414**, 603-609.

Simoneit, B. R., 1992, Aqueous Organic Geochemistry at High Temperature/High Pressure, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **22**, 43-65.

Simoneit, B. R., 1993, Aqueous high temperature and high pressure organic geochemistry of hydrothermal vents, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3231-3243.

Simoneit, B. R., 1995, Evidence for Organic Synthesis in High Temperature aqueous media: Facts and Prognosis, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **25**, 119-140.

Skidmore, M. L., J. M. Foght & M. J. Sharp, 2000, Microbial Life beneath a High Arctic Glacier, *Appl. Environ. Microbiol.* **66** (8) 3214-3220.

Solomons, T. W., 1996, *Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 794 pp.

Spormann, A. M. & F. Widdel, 2000, Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria, *Biodegradation* **11**, 85-105.

Squyres, S. S., R. T. Reynolds & P. M. Cassen, 1983, Liquid water and active resurfacing on Europa, *Nature* 301, 225-226.

Squyres, S. W., 1989, Prospects for the existence and detectability of an ocean on Europa, *Adv. Space Res.* 9 (2) 79-85.

Stevenson, D., 2000, Europa's ocean—the Case Strengthened, *Science* 289, 1305-1307.

Stillinger, F. H., 1980, Water revisited, *Science* 209, 451-457.

Sugisaki, R. & K. Mimura, 1994, Mantle hydrocarbons: abiotic or biotic?, *Geochim et Cosmochim Acta*, 58 (11) 2527-2542.

Summons, R. E., L. L. Jahnker & B. R. T. Simoneit, 1996, Lipid biomarkers for bacterial ecosystems: studies of cultured organisms, hydrothermal environments and ancient sediments, en *Evolution of Hydrothermal Ecosystems on Earth (and Mars?)*, Ciba Foundation Symposium 202, John Wiley & Sons, USA, 174-209.

Thompson, R. E. & J. R. Delaney, 2001, Evidence for a weakly stratified European ocean sustained by seafloor heat-flux, *Journal of Geophysical Research* 106 (E6) 12,355-12,365.

Trotsenko, Y. A. & V. K. Khmelena, 2002, Biology of extremophilic and extremotolerant methanotrophs, *Arch. Microbiol* 177, 123-131.

Turtle, E. P., & E. Pierazzo, 2001, Thickness of an European Ice Shell from Impact Crater Simulations, *Science* 294, 1326-1328.

Van Dover, C. L., G. T. Reynolds, A. D. Chave & J. A. Tyson, 1996, Light at deep sea hydrothermal vents, *Geophys. Res. Lett.* 23 (16) 2049-2052.

Varnes, E. S. & B. M. Jakosky, 1999, Lifetime of organic molecules at the surface of Europa, *Lunar and Planetary Science Conference XXX*, 1082, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).

Voet, D. & J. G. Voet, 1995, *Biochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 29-33.

Vorobyova, E., V. Soina, M. Gorlenko, N. Minkovskaya, N. Zalinova, A. Mamukelashvili, D. Gilichinsky, E. Rivkina & T. Vishnivetskaya, 1997, The deep cold biosphere: facts and hypothesis, *FEMS Microbiology Reviews* 20, 277-290.

Wächtershäuser, G., 1990, Evolution of the first metabolic cycles, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87, 200-204.

Waldie, J., 1999, *The Propulsion System for an Autonomous Underwater Rover for Europa*, Undergraduate Thesis, RMIT University, Australia.

Watkinson, R. J. & P. Morgan, 1990, Physiology of aliphatic hydrocarbon-degrading microorganisms, *Biodegradation* 1, 79-92.

Wellsbury, P., K. Goodman, T. Barth, B. A. Cragg, S. P. Barnes & J. Parkes, 1997, Deep marine biosphere fuelled by increasing organic matter availability during burial and heating, *Nature* 388, 573-576.

Whitman, W. B., D. C. Coleman & W. J. Wiebe, 1998, Prokaryotes: the unseen majority. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95, 6578-6583.

Williams, D. D., J. F. Kasting & R. A. Wade, 1997, Habitable moons around extrasolar giant planets, *Nature* 385, 234-236.

Wynn-Williams, D. D. & H. G. M. Edwards, 2000, Antarctic ecosystems as models for extraterrestrial surface habitats, *Planetary and Space Science* 48, 1065-1075.

Xiong, J., W. M. Fischer, K. Inoue, M. Nakhara, C. E. Bauer, 2000, Molecular Evidence for the Early Evolution of Photosynthesis, *Science* 289, 1724-1730.

Yanagawa, H. & K. Kobayashi, 1992, An experimental approach to chemical evolution in submarine hydrothermal systems, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 22 147-159.

Yurkov, V. & J. T. Beatty, 1998, Isolation of Aerobic Anoxic Bacteria from Black Smoker Plume Waters of the Juan de Fuca Ridge in the Pacific Ocean, *Applied and Environmental Microbiology* 64 (1) 337-341.

Zahnle, K. & L. Dones, 1998, Cratering Rates on the Galilean Satellites, *Icarus* 136, 202-222.

Zolotov, M. Y. & E. L. Shock, 2000, A thermodynamic assessment of the potential synthesis of condensed hydrocarbons during cooling and dilution of volcanic gases, *Journal of Geophysical Research* 105 (B1): 539-559.

Zolotov, M. Yu. & E. I. Shock, 2001a, Geochemical constraints on the oxidation states of the European ocean and mantle, *Lunar and Planetary Science Conference XXXII, 2025*, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).

Zolotov, M. Yu. & E. L. Shock, 2001b, A hydrothermal origin for the sulfate-rich ocean of Europa. *Lunar and Planetary Science Conference XXXII, 1990*, CD-ROM (Lunar and Planetary Institute, Houston).