



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**IMPLEMENTACIÓN DE UNA TÉCNICA DE  
ANÁLISIS DE CARBONATOS, EN SUELOS  
HIPERÁRIDOS POSIBLES ANÁLOGOS A MARTE**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIOLÓGO**

**PRESENTA:**

**SANDRA LUZ AGUILAR ESPINOSA**



**MÉXICO, D.F**

**2008.**



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.

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** Profesor Ricardo Flores Hernández  
**VOCAL:** Profesora Erika María Ramírez Maya  
**SECRETARIO:** Profesor Rafael Navarro González  
**1er. SUPLENTE:** Profesora Alicia Negrón Mendoza  
**2° SUPLENTE:** Profesor José Guadalupe De la Rosa Canales

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA**

**Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de  
Ciencias Nucleares, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:** \_\_\_\_\_  
**Dr. Rafael Navarro González**

**SUSTENTANTE:** \_\_\_\_\_  
**Sandra Luz Aguilar Espinosa**

**El presente trabajo de tesis se desarrollo en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Rafael Navarro González, con el apoyo de los proyectos DGAPA IN107107 “Búsqueda de vida en Marte por la misión robótica de la NASA en el 2005”, CONACyT V45810-F “Geoquímica de ambientes extremos y la búsqueda de vida en Marte” y la beca de licenciatura otorgada por este último proyecto.**

## **Agradecimientos académicos.**

**Al mi tutor el Dr. Rafael Navarro González**, porque sin su apoyo y confianza, no hubiera podido llevar a cabo este trabajo. Por brindarme su guía, instrucción y consejos.

**A mis sinodales**, la profesora Erika María Ramírez Maya y el profesor Ricardo Flores Hernández, por su valiosa crítica y comentarios acerca de esta tesis y el apoyo brindado durante todo el proceso de revisión.

**A José de la Rosa**, por haberme brindado su apoyo y confianza desde el primer momento. Por ser para mí no sólo el maestro que me inició en el mundo de la investigación, sino también un amigo que me impulsó a obtener nuevos éxitos, ayudándome, dirigiéndome, y sobretodo dándome toda su confianza.

**Al laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios**, a Pepe, Enrique, Cruz, Paulina, Silvia, Thania y Antonieta (las “*nuclear girls*”), a todos ellos por haberse convertido en mi segunda familia por todo este tiempo, compartiendo con ellos todo tipo de vivencias, y especialmente a Paola y Julio con quienes viví una de las experiencias más importantes de mi vida.

**Al Instituto de Ciencias Nucleares**, mi segunda casa; a todos los que me apoyaron en la Sala de cómputo, en la Biblioteca, a las secretarías Luz Elena y Lucila del Departamento de física que tanto me ayudaron, a los vigilantes de la entrada José, Lulú, las señoras Gloria y Chayito, quienes cada día me recibieron y despidieron con una sonrisa, a todos ellos por hacerme sentir en casa llenando el ambiente de amabilidad y servicio. Al sr. Ángel del taller de herrería, al sr. Ozuna y al sr. Salvador por su apoyo en el área eléctrica, por su aportación en el mantenimiento y elaboración de las herramientas y material requeridos.

De manera especial, un agradecimiento al **Sr. Salvador Ham**, sin cuya ayuda y valiosa cualidad de ser un artista en el manejo del vidrio, hubiera sido imposible la realización de este proyecto.

**A la Universidad Nacional Autónoma de México**, la máxima casa de estudios, por acogerme en ella, brindándome todo lo que puedo requerir para mi desarrollo profesional, intelectual, cultural y personal, pudiendo así corresponder a la sociedad con la entrega de mi labor.

## **Agradecimientos personales**

**A Dios**, “Aquel” Hombre, “Aquel” Trinidad, “Aquel” Quetzalcóatl, “ Aquél Alá”,..., a “Aquél” que lo es TODO y no tiene forma, ni nombre, ni color, pero que “ES” y “ESTÁ”; es la VIDA, es cada uno, soy yo.

**A mis padres**, por darme la vida y el sustento para poder cumplir esta meta.

**A mi padre**, por darme su protección y apoyo ayudándome siempre a poner los pies sobre la Tierra para poder enfrentar este mundo con fortaleza.

**A mi madre**, por darme confianza, amor y ternura; por ser siempre un ejemplo de lucha, trabajo y constancia. Por sus consejos, por su apoyo, sus cuidados, por darme todo lo que ha estado en sus manos, en su ser.

**A mi hermana Paty**, por ser hermana en todo el contexto de la palabra: mi amiga, mi apoyo incondicional, mi confidente, mi compañera de juegos y lágrimas, por ser una de las pocas personas a las que tanto admiro y que han penetrado mi alma. Por conocerme y quererme tanto, por ser un gran ejemplo a seguir.

**A mi hermano Sergio**, quien ha estado y compartido toda su vida conmigo. Porque desde niños hemos crecido juntos compartiendo tanto alegrías como adversidades, la música, las bromas, por reír tanto, por ser un apoyo incondicional lleno de fortaleza, inteligencia y convicción.

**A Genaro**, por haber sido un buen amigo desde hace tanto tiempo y haberse convertido en el amado compañero que ha vivido conmigo todo este proceso dándome su apoyo incondicional, sus consejos, sus enseñanzas; por escucharme y comprenderme impulsándome a vencer mis miedos y a luchar por mis sueños. Por compartir con él risas y, sobretodo, lágrimas que él con amor y ternura cubrió. Por haber abierto una nueva puerta en mi vida, llena de esperanza, ilusiones y hermosos sentimientos de cuya existencia dudaba.

**A Sandra**, por haber compartido todo lo que hay que compartir cuando se le llama a alguien amigo, por demostrarme todo lo que ese término significa: reír, llorar, pensar, discernir y debatir, por mostrarme siempre la faceta de la madurez y también, la de jugar como un niño. Por compartir miedos y sueños, por darme su protección y consuelo cuando tanto lo necesité.

**A Alejandra y a Ixtlaccíhuatl**, por ser tan buenas amigas desde hace tanto tiempo; porque desde niñas compartimos nuestras experiencias y fuimos creciendo juntas, aprendiendo y descubriendo el mundo, logrando conservar este grande cariño a pesar de la distancia y del tiempo. **A Benjamín**, otro viejo amigo que como un buen hermano siempre me ha apoyado.

**A Silvia**, porque quién como ella sabe lo que este trabajo costó. Porque tuvimos que aprender a trabajar en equipo, superando todas las dificultades que esto conlleva: tener paciencia, cuidados, ideas, llegar a acuerdos. Por su gran apoyo y amistad, por compartir el mismo espacio y experiencias durante todo este tiempo.

**A mis amigos de “la jardinera”**, todos y cada uno de ellos, con quienes compartí toda esta etapa de estudiante de la Facultad de Química, una de las etapas más hermosas de mi vida, porque cada uno me dejó una enseñanza y la oportunidad de sentirme parte de un grupo con el que tantas experiencias viví.

**A las niñas Chochas: Sonia, Angélica, Sandra, Silvia, Margarita, Ale, Bety y Caludia**, a mis niñas queridas que tan feliz me hicieron y con quien compartí no sólo el jugar fútbol, sino el sentimiento de compañerismo, de amistad, de lucha, de competencia y unión, de triunfo, de tener entre mis manos un trofeo que representa la amistad y un sueño hecho realidad.

## INDICE

	Página
<b>Resumen</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Marco Teórico</b> .....	<b>3</b>
1.1. Presencia de carbonatos en la Tierra.....	<b>3</b>
1.1.1. Generalidades.....	<b>3</b>
1.1.2. Carbonatos como fuente de C en la naturaleza.....	<b>4</b>
1.1.3. El ciclo del carbono.....	<b>5</b>
1.1.4. Formación de carbonatos.....	<b>6</b>
1.2. Carbonatos en suelos desérticos.....	<b>9</b>
1.2.1. Suelos.....	<b>9</b>
1.2.2. Clasificación de los suelos.....	<b>9</b>
1.2.3. Importancia de la presencia de carbonatos en suelos.....	<b>12</b>
1.3. Carbonatos en Marte.....	<b>13</b>
1.3.1. Carbonatos como indicio de vida en Marte.....	<b>13</b>
1.3.2. Dificultades en la determinación de carbonatos en Marte.....	<b>14</b>
1.3.3. Desierto de Mojave-EE.UU.: un posible análogo de Marte.....	<b>16</b>
1.4. Determinación de carbonatos.....	<b>17</b>
1.4.1. Métodos comunes de determinación de carbonatos.....	<b>17</b>
1.4.2. Importancia de las técnicas instrumentales de análisis.....	<b>18</b>
1.4.3. Validación de un método analítico.....	<b>19</b>
<b>2. Justificación</b> .....	<b>23</b>
<b>3. Objetivos</b> .....	<b>24</b>
<b>4. Desarrollo experimental</b> .....	<b>25</b>
4.1. Determinación del volumen del material de trabajo y curva de calibración.....	<b>25</b>
4.1.1. Descripción del material y equipo.....	<b>25</b>
4.1.2. Procedimiento para determinar el volumen del material de trabajo....	<b>29</b>
4.1.3. Procedimiento para preparar la curva de calibración de CO <sub>2</sub> .....	<b>30</b>
4.2. Confirmación de la identidad del CO <sub>2</sub> .....	<b>31</b>
4.3. Técnica analítica.....	<b>31</b>
4.3.1. Características del sistema.....	<b>31</b>
4.3.2. Diseño y definición de las condiciones del procedimiento para la determinación de carbonatos.....	<b>33</b>

4.3.3. Pruebas de recobro y validación.....	34
4.3.3.1. Obtención de la muestra de referencia.....	34
4.4. Cuantificación de carbonatos en muestras problema.....	34
<b>5. Resultados y Discusión.....</b>	<b>35</b>
5.1. Desarrollo y validación del método.....	35
5.1.1. Aplicabilidad, definición de las condiciones de trabajo, adecuación del proceso y límites de aceptabilidad.....	35
5.1.2. Especificidad y selectividad.....	36
5.1.3. Estudio de calibración: linealidad y sensibilidad (LD y LQ).....	37
5.1.4. Estudio de exactitud: recobro y precisión.....	40
5.2. Aplicación de la técnica.....	45
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>51</b>
<b>7. Perspectivas.....</b>	<b>52</b>
<b>8. Referencias.....</b>	<b>53</b>
<b>9. ANEXOS</b>	
ANEXO I.....	57
ANEXO II .....	58
ANEXO III .....	59
ANEXO IV .....	61

## Resumen

Los carbonatos están presentes en la naturaleza en formas tan diversas como las evaporitas, las estalactitas y estalagmitas, los estromatolitos y algunos grupos de plantas que acumulan carbonato de calcio en sus frutos; éste último compuesto, es la forma principal de acumulación de carbonatos en la Tierra, cuyo polimorfo más estable y más común es la calcita, la cual, puede ser formada a partir de tres posibles procesos: biótico, diagenético y abiótico; la precipitación biológica es debida principalmente a la capacidad que tienen ciertos organismos marinos de biomineralizarla para producir sus esqueletos. En cuanto a su presencia en suelos, una alta cantidad de carbonatos en éstos, es una clara evidencia de altas condiciones de aridez. Todas estas manifestaciones de los carbonatos en la naturaleza, su posible asociación con organismos extintos y su estrecha relación con la presencia de agua líquida y el posible surgimiento de vida aunada a ella, hacen de estos compuestos un blanco interesante de estudio con aplicación en investigación Astrobiológica. Con respecto a la presencia de carbonatos en Marte, estudios geológicos sugieren la presencia de grandes cuerpos de agua en su pasado, en los que se pudo haber dado una precipitación de carbonatos. Si bien existen muchos proyectos para la búsqueda de vida en Marte con base en la determinación de material orgánico e inorgánico, es necesario tener información de referencia, que permita asegurar la efectividad de los métodos e instrumental enviados, por lo que, la búsqueda de análogos marcianos y la determinación de los niveles mínimos detectables del analito de interés aquí en la Tierra, son dos aspectos indispensables que deben ser evaluados antes de enviar cualquier misión.

Los métodos comunes para la determinación de carbonatos en suelos, son poco específicos y no han mostrado ser del todo eficientes. El presente trabajo tiene como objetivo implementar una técnica en línea, capaz de capturar dióxido de carbono liberado de su descomposición ácida, usando como equipo de análisis un sistema acoplado de cromatografía de gases-espectrometría de masas, que permita alcanzar bajos niveles de detección y cuantificación con un recobro  $\geq$  al 90% y un CV  $\leq$  5%.

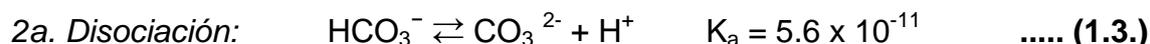
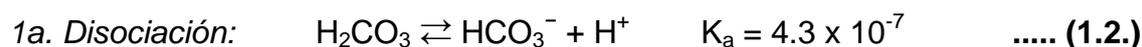
Los resultados obtenidos muestran que esta técnica proporciona, bajo las condiciones experimentales establecidas, un recobro del 77.7%, con un CV del 7.4%, valores que, a pesar de no haber cumplido con nuestros criterios, son aceptables dentro de los límites que establecen algunas normas internacionales, razón por la cual la técnica se consideró aplicable y sujeta a validación. Los parámetros determinados para tal fin, además de los ya mencionados, fueron: intervalo de trabajo, especificidad, linealidad, límite de detección y límite de cuantificación. Los resultados obtenidos fueron aceptables, sin embargo, la validación no pudo ser culminada al no haber sido posible realizar estudios inter-laboratorio. La aplicación de esta técnica para determinar carbonatos en muestras de suelo de un transecto superficial del desierto de Mojave-EE.UU., posible análogo marciano, permitieron contribuir con información química cuantitativa relevante, indispensable para el inicio de la caracterización de este suelo como análogo marciano. Si bien la técnica fue implementada y aplicada con resultados satisfactorios, aún es necesario optimizarla con la finalidad de lograr cumplir con los límites de aceptabilidad planteados al inicio de este trabajo, con lo cual, lograremos sea una técnica no sólo altamente específica y sensible, sino también eficiente y precisa. La posible adaptación de un sistema de análisis de CG-EM portátil a la técnica, así como el uso de un espectrómetro de masas de isótopos estables que permita obtener la relación isotópica ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ), forman parte de las propuestas y perspectivas de este trabajo.

## 1. Marco teórico

### 1. 1. Presencia de carbonatos en la Tierra

#### 1.1.1. Generalidades

Los carbonatos son un grupo de minerales en los cuales la unidad estructural esencial es el ión carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ . Este ión es un anión poliatómico con una masa molecular de 60.01g /mol, que consta de un átomo central de carbono (C), rodeado por tres átomos de oxígeno (O) en un arreglo trigonal planar. Dicho ión posee dos cargas formales negativas y es la base conjugada del ión bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), el cual es, a su vez, la base conjugada del ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). En solución acuosa, los iones  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , existen juntos en un equilibrio dinámico, predominando el  $\text{CO}_3^{2-}$  en condiciones fuertemente básicas, y el  $\text{HCO}_3^-$  en débilmente básicas. Cuando el  $\text{CO}_2$  (g) entra en contacto con el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), éste se hidrata formando  $\text{CO}_2$  (ac), el cual se encuentra en equilibrio con  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Al conjunto de todos estos equilibrios se le denomina sistema del  $\text{CO}_2$  y las reacciones que se presentan en éstos, son las siguientes (Schmidt y Reith, 2007):



La  $k_a$  es el valor de la constante de ionización a 25 °C para cada equilibrio, determinada bajo la suposición de que todo  $\text{CO}_2$  ac se encuentra en forma de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Aunque esta primera reacción es bastante lenta, una vez que se ha hidratado se descompone rápidamente en protones  $\text{H}^+$  y  $\text{HCO}_3^-$ . Es en esta especie iónica en la que se encuentra la mayor parte del  $\text{CO}_2$  ac. Por otra parte, los iones  $\text{HCO}_3^-$  pueden reaccionar con diferentes bases y cationes disueltos en agua (amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), etc.) y formar carbonatos. La mayoría de los carbonatos son sales

insolubles en agua, con una constante de producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) menor de  $1 \times 10^{-8}$ , a excepción de las de sodio ( $\text{Na}^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ) y  $\text{NH}_4^+$ .

Aunque se han descubierto aproximadamente 60 minerales carbonatados, muchos de ellos son comparativamente raros y algunas de las especies menos comunes, son hidratadas, contienen iones  $\text{OH}^-$  o halógenos ( $\text{X}^-$ ), o son compuestos con radicales silicato ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) o fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). En la tabla 1.1. se muestra la fórmula molecular y el  $\text{pk}_{ps}$  ( $-\log K_{ps}$ ) de algunos carbonatos minerales.

**Tabla 1. 1.** Nombre y fórmula molecular de algunos minerales carbonatados\*

MINERAL	FÓRMULA	$\text{pk}_{ps}$
Calcita	$\text{CaCO}_3$	8.35 - 8.48
Aragonita	$\text{CaCO}_3$	8.22 - 8.34
Vaterita	$\mu\text{-CaCO}_3$	7.91
Monohidrocalcita	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.60
Magnesita	$\text{MgCO}_3$	5.10 - 8.10
Hidromagnesita	$\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30.6
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	17.09
Huntita	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$	30.46
Siderita	$\text{FeCO}_3$	10.68 - 10.91
Smithsonita	$\text{ZnCO}_3$	10.00
Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	33.46 - 33.78
Ankerita	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	19.92
Natronita	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1.03

\*Adaptada de Huerta, D., 1990.

### 1.1.2. Carbonatos como fuente de C en la naturaleza

Todo tipo de vida está basada en el carbono. Este elemento es el mayor constituyente químico de la mayoría de la materia orgánica, desde combustibles fósiles hasta complejas moléculas como el DNA y RNA que controlan genéticamente la reproducción en los organismos. El C en nuestro planeta se encuentra almacenado principalmente como (Huerta, 1990):

- Materia orgánica en suelos y como constituyente de organismos vivos y muertos encontrados en la biosfera.
- Gas CO<sub>2</sub> en la atmósfera.
- Conchas de carbonato de calcio en organismos marinos y CO<sub>2</sub> atmosférico disuelto en los océanos (hidrosfera).
- Combustibles fósiles y depósitos de rocas sedimentarias (como caliza y dolomita) en la litosfera.

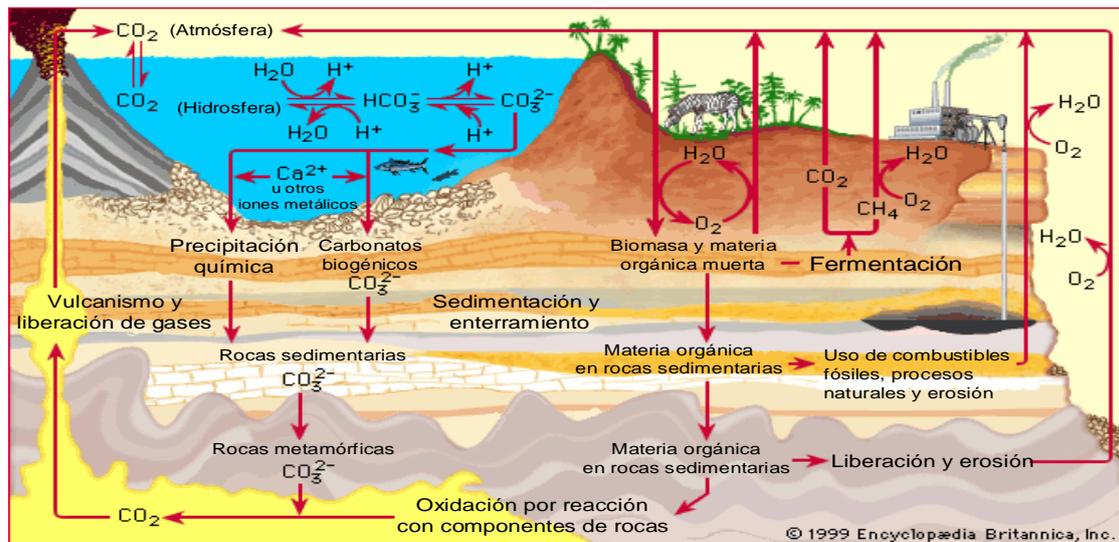
### 1.1.3. El ciclo del carbono

Aunque el CO<sub>2</sub> en la atmósfera terrestre sólo constituye un 0,035 % de la misma, representa un papel esencial en la vida terrestre. Los organismos autotróficos, llevan a cabo la fotosíntesis para convertir químicamente (en presencia de agua y radiación solar) el CO<sub>2</sub> atmosférico, en carbohidratos que son metabolizados por los organismos heterótrofos en el proceso de respiración que involucra liberación de CO<sub>2</sub> hacia la atmósfera (Editorial, 2005).

El CO<sub>2</sub> atmosférico se disuelve en el agua de los océanos y puede permanecer como tal o en forma de iones CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que pueden ser fijados con Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> por ciertas formas de vida marina, produciendo carbonato de calcio y magnesio (CaCO<sub>3</sub> y MgCO<sub>3</sub>, respectivamente). Dichos carbonatos son usados por ciertos organismos como corales, almejas, ostras y algunos protozoarios y algas, para producir sus conchas o caparazones. Cuando estos organismos mueren, sus conchas y cuerpos, son almacenadas en el piso oceánico, donde se acumulan como depósitos ricos en carbonatos. Después de largos períodos de tiempo, esos depósitos son física y químicamente transformados en rocas sedimentarias, siendo los océanos los depósitos más grandes de C en el planeta.

En la litosfera, los depósitos de C inorgánico incluyen combustibles fósiles, hulla, petróleo, gases naturales y depósitos sedimentarios formados principalmente de carbonatos como piedra caliza. Las formas orgánicas de C, incluyen desperdicios, materia orgánica y humus en los suelos. Parte del CO<sub>2</sub>

es liberado del interior de la litosfera por los volcanes, el cual ingresa de nuevo a ésta cuando los sedimentos ricos en C y las rocas sedimentarias, son subducidas y parcialmente fundidas por las placas tectónicas. De esta forma, el  $\text{CO}_2$  constituye la vía principal de transferencia de C en el ciclo, a través de los diferentes sistemas terrestres (biosfera, hidrosfera, atmósfera y litosfera), dando como resultado final la distribución del C en varios depósitos dentro de estos sistemas. La Figura. 1.1. muestra una representación esquemática de dicho ciclo.



**Figura 1.1.** Representación esquemática del Ciclo del Carbono, tomada de enciclopedia Británica, 1999.

#### 1.1.4. Formación de carbonatos

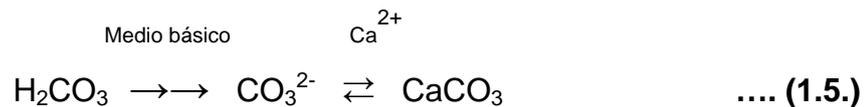
La calcita en la Tierra puede ser formada a partir de tres posibles procesos: biótico, diagenético y abiótico (Stalport *et al.*, 2005); sin embargo, la mayoría de los minerales carbonatados sedimentarios en ambientes marinos, son de tipo biogénico y sólo una pequeña fracción del total es formada por estos dos últimos procesos (Morse *et al.*, 2007). La precipitación biológica de carbonatos puede ocurrir como consecuencia de los siguientes procesos (Castanier *et al.*, 1999):

- *Producción de esqueletos internos o externos en eucariontes.* Muchos organismos vivos, eucariontes y procariontes, son capaces de biomineralizar la calcita; estos minerales van siendo precipitados del agua de mar hasta formar partes duras de esqueletos.

- *Disminución de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (P<sub>CO2</sub>) derivada de procesos autotróficos como fotosíntesis y metanogénesis.* Dicha disminución favorece la precipitación de CaCO<sub>3</sub> cuando hay iones Ca<sup>2+</sup> presentes en el medio, como se aprecia en la reacción 1.4.:



- *Actividad heterotrófica de bacterias y hongos.* Puede conducir a la precipitación pasiva de carbonatos mediante el incremento en la concentración de iones CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y la inducción de otros cambios químicos, como el incremento de pH. La reacción 1.5. muestra la formación de carbonatos bajo estas condiciones:



La precipitación puramente química de la calcita, se lleva a cabo de acuerdo a diferentes procesos (disolución y precipitación, magmatismo, metamorfismo e hidrotermalismo), que son completamente independientes de la vida y que dependen de cambios físicos (temperatura y presión) y químicos (P<sub>CO2</sub>, pH, especies carbónicas predominantes y concentración de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>) en el ambiente. La calcita es también el resultado de la diagenésis. En ésta, el proceso biótico cambia de fase por mecanismos de disolución-recristalización, adaptándose a las nuevas condiciones termodinámicas de su nuevo ambiente abiótico. Así, la estructura de la calcita diagenética, será una mezcla entre la estructura de la calcita biótica y la abiótica (Stalport *et al.*, 2005).

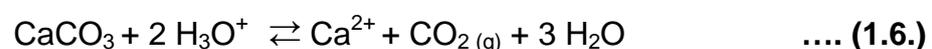
Existe toda una diversidad de manifestación de carbonatos en la naturaleza, independientemente de su proceso de formación; así, los carbonatos pueden estar presentes en:

- Las estalactitas y estalagmitas, que son formaciones de  $\text{CaCO}_3$  precipitado a partir del disuelto en aguas subterráneas, que se fueron infiltrando al subsuelo a través de rocas carbonatadas.
- Depósitos muy especiales tales como evaporitas, minerales formados por la total o parcial evaporación de una solución salina.
- Algunos grupos de plantas que acumulan  $\text{CaCO}_3$  en sus frutos, como los pertenecientes al género *Celtis* y *Lithospermum*. Los carbonatos biogénicos en *Celtis* pueden ser marcadores precisos del contenido de  $^{14}\text{C}$  de la atmósfera y son resistentes a la alteración diagenética, para registros arqueológicos y geológicos (Wang *et al.*, 1997). De forma similar, los carbonatos biogénicos acumulados en frutos de *Lithospermum*, pueden ser candidatos apropiados para fechar carbono catorce ( $^{14}\text{C}$ ) (Pustovoytov y Riehl, 2006).
- Estructuras de  $\text{CaCO}_3$  llamadas estromatolitos, derivadas de la precipitación de dicho carbonato por acción bacteriana.

Con base en su material de procedencia, los carbonatos también pueden clasificarse en (Curtis y Sa'eb, 1999):

- *Pedogénicos*: Son aquellos formados en suelos y pueden ser carbonatos calci-pedogénicos (provenientes de material parental calcáreo) o carbonatos ígneo- pedogénicos (de material parental ígneo).
- *No pedogénicos*: Son los que se forman en ambientes marinos o acuáticos y pueden formarse *in situ* (por desintegración) o *ex situ* (por acción aluvial o eólica).

Ambos tipos de carbonatos pueden ser formados *in situ* o *ex situ* y de forma biótica o abiótica. Por otra parte, el principal proceso de descomposición de carbonatos es la disolución. Es un proceso llevado a cabo bajo condiciones ácidas y en el que el  $\text{CaCO}_3$  insoluble es transformado a productos solubles, como lo muestra la reacción 1.6.



## 1.2. Carbonatos en suelos desérticos

### 1.2.1. Suelos

El suelo es la porción del regolito (la capa de roca y fragmentos minerales producidos por meteorización) que sustenta el crecimiento de las plantas y que cubre la mayor parte de la superficie terrestre. Es el producto de la interacción compleja de varios factores, entre ellos la roca madre, el tiempo, el clima, las plantas y la pendiente (Tarbuck *et al.*, 1999). Los componentes de éste son:

- *Materia mineral.* Compuestos no disueltos, producidos por la meteorización y la descomposición de las rocas superficiales.
- *Materia orgánica.* formada por restos vegetales y animales, además de cantidades variables de humus. La fracción orgánica representa entre el 2 y el 5% del suelo superficial en las regiones húmedas, pero puede ser menos del 0.5% en suelos áridos.
- *Gases y agua.* El componente líquido de los suelos, es sobre todo agua con varias sustancias minerales en disolución, cantidades grandes de nitrógeno (N<sub>2</sub>), oxígeno (O<sub>2</sub>) y CO<sub>2</sub>.

### 1.2.2. Clasificación de los suelos

Los suelos pueden ser clasificados de diferentes formas:

- *De acuerdo al tipo de compuesto predominante en ellos,* pueden ser **pedocales** (con acumulación de CaCO<sub>3</sub>) en ambientes áridos y semiáridos, o **pedalfers** (con alta lixiviación y segregación de Al y Fe) en ambientes húmedos.
- *Considerando las características taxonómicas que tienen en común;* la tabla 1.2. describe los diferentes órdenes de suelos, según la clasificación de Thompson y Troeh, 1978.

Los aridisoles y, en menor grado los entisoles y vertisoles (región sombreada en la tabla 1.2), son los suelos de mayor interés en este trabajo por ser los más áridos y por tanto, propios de un desierto (región con poca o nula vegetación debido a la deficiente precipitación o aridez edáfica).

**Tabla 1.2.** Descripción general de los órdenes en taxonomía de suelos\*

<b>ORDEN</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>
ENTISOL	Suelos muy jóvenes con escasa o nula diferenciación de horizontes, distinciones no climáticas: aluviones, suelos helados, desierto de arena.
VERTISOL	Suelos ricos en arcilla; generalmente en zonas subhúmedas a áridas, con hidratación y expansión en húmedo y agrietados cuando secos. En la época de sequía forman grietas hasta de 1cm de profundidad. Contienen menos de 4-6 % de materia orgánica.
INCEPTISOL	Suelos en fase temprana de desarrollo, no presentan presencia de arcilla significativa. Suelos con débil desarrollo de horizontes; suelos de tundra, suelos volcánicos recientes, zonas recientemente deglaciadas.
ARIDISOL	Suelos de regiones áridas. Son de colores claros y la mayor parte de ellos presentan reacción alcalina, son pobres en material orgánico; sales, yeso o acumulaciones de carbonatos frecuentes. Contiene menos del 1% de materia orgánica.
MOLLISOL	Suelos de zonas de pradera en climas templados; horizonte superficial blando; rico en materia orgánica. Suelos con horizonte A de color oscuro y espeso. Contiene menos del 26 % de materia orgánica.
ALFISOL	Suelos de color claro o medianamente oscuros, con acumulación significativa de arcilla en el horizonte B, enriquecido por iluviación; suelos jóvenes, comúnmente bajo bosques de hoja caediza. Contienen menos de 4-6 % de materia orgánica.
ESPODOSOL	Suelos forestales húmedos con un horizonte B enriquecido en hierro y/o en materia orgánica y comúnmente un horizonte A gris-ceniza, lixiviado. Suelos intensamente lavados de regiones húmedas y frescas. Poseen acidez elevada y escasa fertilidad.
ULTISOL	Suelos de zonas húmedas templadas a tropicales sobre antiguas superficies intensamente meteorizadas; suelos enriquecidos en arcilla. Contienen de 4-6 % de materia orgánica
OXISOL	Suelos tropicales y subtropicales, intensamente meteorizados formándose recientemente horizontes lateríticos y suelos bauxíticos. Son de muy escasa fertilidad.
HISTOSOL	Suelos dominados por materiales orgánicos. Se forman en condiciones húmedas y frías. Depósitos orgánicos: turba y lignito.

\*Adaptada de Thompson y Troeh, 1978.

La aridez se define como el grado de humedad que le falta a un clima, y sus causas están relacionadas con los parámetros climáticos de temperatura y humedad. Las definiciones de zonas áridas están basadas en varios sistemas de clasificación, sin embargo, independientemente del criterio usado, la variable crítica es la escasez de agua, considerando la disponibilidad de humedad a través de la relación entre la precipitación (P) y el potencial de evapotranspiración (PET). La clasificación de las zonas áridas por la UNESCO (1977), está definida por grados de aridez bioclimática, delimitados por los valores promedio de la proporción de P/PET y se muestra en la tabla 1.3.

**Tabla 1.3.** Clasificación climática de las zonas áridas según la UNESCO\*

<b>CATEGORÍA/ Proporción (P/PET)</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>
<b>Hiper- árido /  &lt; 0.03</b>	Corresponde a un verdadero desierto. Es un área de extrema aridez donde pueden transcurrir períodos (aún años) sin precipitación. Estas áreas tienen vegetación perenne; exceptuando los freatófitos no existe vegetación permanente; excepto durante períodos raros de precipitación, cuando los efímeros pueden ser usados para pastoreo, son imposibles la agricultura y la silvicultura sin algún tipo de irrigación.
<b>Árido /  0.03 – 0.20</b>	Son regiones de baja productividad biótica. Las zonas áridas son áreas de tierra seca con especies anuales y perennes. Pueden sostener un extenso pastoreo de ganado pero no agricultura de secano. Comprende áreas con vegetación espinosa o especies vegetales suculentas (cactus).
<b>Semiárido /  0.20 – 0.50</b>	Caracterizada por precipitación de entre 200 y 700 mm, incluye las estepas. Presenta una cobertura de vegetación natural herbácea discontinua con una frecuencia mayor de especies perennes que las zonas áridas. Esta zona puede sostener agricultura de secano y actividades de crianza de ganado con poca ayuda adicional.
<b>Sub- húmedo/  0.50 – 0.75</b>	Contiene una variedad de tipos de vegetación, incluye ciertos tipos de sabanas tropicales, maquis del mediterráneo, chaparral y estepas. La variabilidad de lluvia inter-anual es menos de un 25%.

\*Adaptada de Guerra- Ramírez, 2003.

### 1.2.3. Importancia de la presencia de carbonatos en suelos

Los carbonatos, son la principal forma de almacenamiento de C inorgánico en suelos y se presentan comúnmente como calcita, dolomita e hidromagnesitas, siendo el  $\text{CaCO}_3$  la forma principal de acumulación de carbonatos pedogénicos. De los tres polimorfos que tiene el  $\text{CaCO}_3$  (ver tabla 1.1.), la calcita es el más estable termodinámicamente (Marion *et al.*, 1990). Aunque la aragonita es comúnmente encontrada en conchas de organismos acuáticos, se recrystaliza a calcita a condiciones superficiales. La vaterita también se presenta en conchas acuáticas y se ha identificado como un precipitado biogénico de microorganismos del suelo del Desierto Aridisol de Chihuahua, Nuevo México (Lindemann *et al.*, 2002), sin embargo, ésta también recrystaliza rápidamente a calcita. De esta forma, el estudio de carbonatos en general y de calcita en particular, es de gran relevancia y amplia aplicación, en distintos campos de estudio; como ejemplos tenemos:

- **Estudios geológicos y arqueológicos.** Los carbonatos biogénicos, independientemente del material de procedencia, son excelentes materiales que preservan el registro de un fósil, siendo al mismo tiempo, claros indicadores de la presencia pasada de cuerpos de agua sobre una superficie.
- **Estudios ambientales.** En general, es importante determinar los cambios que van ocurriendo en los depósitos de C del suelo, con la finalidad de evaluar el ciclo del C a escalas regionales y globales.

Aunque se han presentado varias polémicas y puntos de vista controvertidos, en cuanto a si los procesos de erosión en el suelo funcionan como almacén o pérdida de carbono (Editorial, 2005), es un hecho que la presencia de carbonatos en suelos ha sido un indicativo de procesos de desertificación. En ambientes húmedos, los carbonatos en suelos sufren lixiviación; sin embargo, cuando la precipitación anual es limitada a aproximadamente 50 cm, los carbonatos son acumulados en el suelo (Kraimer *et al.*, 2005); de esta forma, una alta cantidad de carbonatos es, junto con los fenómenos de salinización, aumento de temperatura de los suelos, pérdida casi total de

materia orgánica, etc., una clara evidencia de condiciones de alta aridez (ver características de zonas áridas en tabla 1.3.). Si bien existen diferentes tipos de desiertos, en todos ellos, se encuentra la eventual disminución en la producción total de biomasa y un aumento en la cantidad de dichos minerales.

### **1. 3. Carbonatos en Marte**

#### **1.3.1. Carbonatos como indicio de vida en Marte**

Los carbonatos de Ca y Mg, son minerales sedimentarios importantes que actualmente han atraído mucho interés debido a su posible asociación con organismos extintos, por lo que la importancia del material inorgánico, radica en que puede ser evidencia de épocas donde la atmósfera marciana fue capaz de favorecer el desarrollo de vida, y donde restos orgánicos pudieron haber sido preservados después de su destrucción (Edwards *et al.*, 2005).

Debido a que la formación de carbonatos, fosfatos, sulfuros ( $S^{2-}$ ) y óxidos de hierro ( $Fe_xO_y$ ), puede ser inducida y controlada microbiológicamente (Barbieri y Calabazzi, 2004), y a que los organismos terrestres más primitivos en la Tierra, son carbonatos biomineralizados, la biosfera microbiana es el mejor sitio para la búsqueda de análogos de vida marciana, considerando así, que los carbonatos marcianos hipotéticos pudieron también haber sido producidos parcialmente por procesos bióticos, en el caso de que una forma primitiva de vida se haya originado ahí (Stalport *et al.*, 2005).

Con respecto a la presencia de carbonatos en Marte, indicaciones geológicas sugieren que en su pasado, pudieron estar presentes grandes cuerpos de agua estancada, similares a lagos o mares, en cráteres o depresiones de su superficie (Goldspiel y Squyres, 1991). En esos ambientes acuosos, se pudo haber dado una precipitación de carbonatos, produciendo depósitos sedimentarios que pudieron haber subsistido en algunas áreas del planeta y cuya identificación, indicaría las drásticas diferencias de las condiciones climáticas que existieron en el pasado de Marte (Pollack *et al.*, 1987).

En cuanto a la búsqueda de carbonatos, es razonable buscarlos no sólo en la superficie, sino también en el polvo atmosférico, ya que los fuertes vientos que soplan en su superficie, pueden ser capaces de arrastrar una gran cantidad de partículas, dentro de su atmósfera (Orofino *et al.*, 2000). A pesar del arduo trabajo que se ha realizado sobre este tema, hasta el momento no se han obtenido conclusiones con respecto a la detección espectroscópica de carbonatos sobre la superficie y la atmósfera de Marte. Algunas observaciones muestran que uno esperaría encontrar los  $\text{CO}_3^{2-}$  en el subsuelo, aún si ellos pudieran ser destruidos en la superficie bajo la acción de rayos ultravioleta (UV) del sol. A partir de su presencia, uno podría afirmar que, en el pasado, la atmósfera marciana fue más densa y húmeda que en el presente. Consecuentemente, la vida pudo haber desarrollado en la superficie o muy cerca del subsuelo. Otras manifestaciones de un clima marciano templado, pueden buscarse a partir de antiguos lagos en sales de carbonatos en forma de evaporitas o de arcillas (Cabane *et al.*, 2004).

### **1.3.2. Dificultades en la determinación de carbonatos en Marte**

En 1976, fue enviada a Marte la misión Vikingo, con el fin de detectar señales de vida en este planeta, mediante la búsqueda de compuestos orgánicos y ciertos compuestos volátiles inorgánicos en la superficie del sitio de amartizaje (Biemann *et al.*, 1976). Los resultados fueron controversiales, siendo una de las posibles causas el uso de técnicas e instrumental con sensibilidad y especificidad muy limitadas (Navarro-González *et al.*, 2006).

En lo que respecta a la búsqueda de compuestos inorgánicos, parece que la mayoría de los minerales carbonatados, degradan y liberan sus gases estructurales a temperaturas que no fueron alcanzadas por el sistema de pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Pi-CG-EM) del Vikingo. De esta forma, se puede concluir que, aún en presencia de restos orgánicos y materia inorgánica asociada, hubiera sido imposible observar alguna señal por el sistema de dicha misión (Cabane *et al.*, 2004), y que las dificultades en la detección de carbonatos puede caer en el hecho de que el

porcentaje mínimo necesario para observarlos espectrométricamente con la sensibilidad de los instrumentos enviados, ha de ser mucho más alto que el esperado hasta ahora.

Otras posibles causas de la dificultad para detectar carbonatos, suponen que cualquier depósito superficial de  $\text{CaCO}_3$  en Marte, puede ser convertido a óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) por la radiación UV, con una consecuente liberación de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera (fotodescomposición) (Mukhin *et al.*, 1996), razón por la cual, los autores proponen que la búsqueda de estos minerales, se lleve a cabo en las capas profundas. Otra teoría indica que, aún si las partículas de  $\text{CaO}$  son formadas por fotodescomposición, éstas podrían reaccionar con el abundante  $\text{CO}_2$  atmosférico produciendo nuevamente  $\text{CaCO}_3$ ; así, podría tenerse una estructura compuesta interiormente por  $\text{CaCO}_3$  rodeada por una capa delgada de  $\text{CaO}$  (Orofino *et al.*, 2000), que sería lo suficientemente gruesa para preservar el núcleo de  $\text{CaCO}_3$ , pero lo suficientemente delgada para evitar la detección espectroscópica de las bandas de infrarrojo del mismo.

El proyecto SAM (Sample Analysis at Mars) que forma parte de la misión que enviará la NASA en el 2009, tiene como uno de sus objetivos, muestrear zonas donde el material inorgánico pueda ser evidencia de épocas donde la atmósfera de Marte fue capaz de permitir el desarrollo de vida (Cabane *et al.*, 2004). Para la búsqueda de material inorgánico en la superficie del suelo marciano, la temperatura del horno del sistema CG-EM, alcanzará los 1100 °C, lo cual permitirá observar la producción de gases estructurales para la mayoría de los minerales más relevantes como el  $\text{CaCO}_3$ , aún cuando estos se encuentren en muy bajas cantidades. Más aún, el comportamiento térmico de las muestras, determinado por Análisis Térmico Diferencial (DTA por sus siglas en inglés), permitirá diferenciar no sólo la naturaleza del carbonato (biótica o abiótica), sino también el proceso de formación del cual deriva.

Si bien existen muchos proyectos para la búsqueda de vida en Marte con base en la determinación de material orgánico e inorgánico, es necesario tener información de referencia aquí en la Tierra, que permita asegurar la efectividad de los métodos e instrumental enviados, por lo que, la búsqueda de

análogos marcianos y la determinación de los niveles mínimos detectables del analito de interés aquí en la Tierra, son dos aspectos indispensables que deben ser evaluados antes de enviar cualquier misión.

### **1.3.3. Desierto de Mojave-EE.UU.: un posible análogo de Marte**

Los análogos terrestres a Marte, deben reunir características tales como: un ambiente árido, clima frío, poros de agua salina, abundantes cantidades de basalto y la presencia de depósitos sedimentarios eólicos y fluviales (Dinwiddie *et al.*, 2004). Los análogos terrestres más apropiados para calibrar instrumentos geofísicos como radares de las sondas espaciales, necesitan estar lo suficientemente caracterizados para proveer una exacta comprensión del contexto geológico local. Durante la selección del sitio, la preferencia debe ser dada a aquellos que poseen propiedades físicas, complejidad estratográfica y condiciones ambientales supuestas para Marte, además de la accesibilidad, infraestructura local y costo. Se han propuesto varios análogos, sin embargo, carecen de la suficiente caracterización para realizar pruebas y calibración de los instrumentos de sondeo necesarios en la misión. En este punto, se han explorado sitios análogos, incluyendo aquellos de los que ya existen datos sobre sus características geológicas, geofísicas, geoquímicas, hidrológicas y climáticas, como las zonas del suroeste de EE.UU., las cuales, pueden satisfacer los requerimientos necesarios para fungir como análogos marcianos.

El desierto de Atacama en Chile, es considerado el mejor análogo del suelo Marciano por ser el más árido del planeta (Navarro-González *et al.*, 2003); no obstante, el desierto de Mojave en California, puede también ser considerado un buen análogo, debido a que presenta muchos de los ambientes y procesos que se ha supuesto ocurren en Marte, tales como: intemperismo, pérdida de biomasa, erosión, deposición por agua y viento, flujos ígneos y depósitos lacustres y de playa (Raymond *et al.*, 2001).

El desierto de Mojave se localiza en el sureste de California, EE.UU., a 35°-36° latitud norte y 115°-117° longitud este; está situado entre el frío desierto de la Gran Cuenca al norte, y el desierto de Sonora (un desierto

caliente) al sur. Delimita por el este con el Río Colorado y por el oeste con la Sierra Nevada. Presenta esporádica y baja precipitación anual (<200 mm), un porcentaje de humedad relativa bajo (<20%) y por lo tanto, un muy alto PET. La temperatura mínima en invierno es de -10° C y la máxima en verano es >47 °C. Los suelos son aridisoles derivados de calcárea aluvial con texturas que van desde finas arenas en la superficie (0-16 cm) hasta arenas gruesas en el subsuelo, y están caracterizados por tener una heterogenicidad espacial en cuanto a nutrientes, infiltración y textura (Titus *et al.*, 2002).

Así como la altiplanicie marciana tiene cuencas debidas a procesos de formación de cráteres que presentan depósitos fluviales, eólicos y volcánicos, Mojave muestra secas altiplanicies rodeadas por depresiones que tienen depósitos del mismo tipo, aunque tal relieve lo debe más a fallas y pliegues que a craterización. Como análogo ambiental, esta región relativamente cálida y húmeda, se inclina más a poseer las posibles condiciones del pasado de Marte: las condiciones áridas minimizan la influencia de la vegetación sobre los procesos geomorfológicos, pero la esporádica humedad permite la actividad microbiana bajo extremas condiciones, tales como las que pudieron haber sustentado el desarrollo de vida en el planeta rojo.

## **1. 4. Determinación de carbonatos**

### **1.4.1. Métodos comunes de determinación de carbonatos**

Las determinaciones cualitativas y cuantitativas de carbonatos en suelos, son útiles para el estudio de su origen, composición y clasificación. Una variedad de métodos puede ser usada para la determinación de calcita, dolomita y calcitas magnesianas. Las determinaciones químicas de carbonatos incluyen el uso de curvas estándar empíricas que relacionan pH con una cantidad conocida de carbonatos, así como la medición de CO<sub>2</sub> liberado bajo tratamiento ácido. Éstas permiten una medida de carbono inorgánico derivada de los carbonatos en suelos. La mayoría de los procedimientos expresan el contenido de carbonatos como el equivalente a CaCO<sub>3</sub>. La tabla 1.4. muestra

las principales características de algunos de los métodos más comunes (Carter, 1993).

**Tabla 1. 4.** Resumen de los métodos comunes de determinación de carbonatos en suelos

<b>Método</b>	<b>Fundamento y características</b>
<b>Contenido de carbonatos mediante el uso de una curva estándar empírica.</b>	Recomendable para análisis rápidos y de rutina de un gran número de muestras. Una cantidad conocida de ácido acético es consumida por la reacción con carbonatos y el pH final, seguido de la completa disolución de $\text{CaCO}_3$ , es registrado para cada muestra. El contenido de $\text{CaCO}_3$ , es determinado empíricamente a partir de una curva estándar que relaciona pH con peso de $\text{CaCO}_3$ .
<b>Observaciones</b>	La precisión de los resultados es influenciada por: consumo de $\text{H}^+$ por los constituyentes del suelo, generación de reacciones de hidrólisis ácida durante la descomposición mineral, alta presión parcial de $\text{CO}_2$ , volatilización del ácido acético y errores en la determinación del pH. La cantidad de muestra debe ser de 2 g de suelo que contengan arriba de 400 mg de $\text{CaCO}_3$ .
<b>Método</b>	<b>Fundamento y características</b>
<b>Gravimétrico aproximado</b> (Allison y Moodie 1965, Raad 1978).	Una muestra de suelo con carbonatos previamente pesada se hace reaccionar con ácido ( $\text{HCl-FeCl}_2$ ). La pérdida de peso resultante por la liberación de $\text{CO}_2$ , es usada para calcular el contenido de $\text{CaCO}_3$ . La calcita y la dolomita no pueden ser distinguidas de manera precisa, pero se puede obtener una buena estimación de la proporción de dolomita en la muestra determinando la pérdida de peso con el tiempo.
<b>Observaciones</b>	El uso de ácido con $\text{FeCl}_2$ como antioxidante, elimina errores causados por interferencias de oxidaciones debidas al $\text{MnO}_2$ de los suelos. La efectividad de este método depende de la exactitud al pesar y del grado en el que el $\text{CO}_2$ retenido en la solución es compensado por la pérdida de vapor de agua.
<b>Método</b>	<b>Fundamento y características</b>
<b>Gravimétrico cuantitativo</b> (U.S. Department of Agriculture Soil Conservation Service 1967).	La pérdida de peso de una muestra es medida de manera precisa después de la reacción entre los carbonatos del suelo y el ácido. En este método, la pérdida de vapor de agua liberado con $\text{CO}_2$ es eliminada por medio de una trampa que contiene anhídrona.

#### 1.4.2. Importancia de las técnicas instrumentales de análisis

Las técnicas de análisis clásicas como volumetrías y gravimetrías suministran excelentes introducciones a la manipulación en química analítica, sin embargo, es indudable que en la actualidad el uso de técnicas instrumentales supone al menos el 90% de todo el trabajo analítico actual. Las principales ventajas de los métodos instrumentales, son (Miller, 2002):

- Pueden realizar análisis que son difíciles o imposibles por métodos clásicos. El intervalo de concentración útil en análisis clásico es generalmente de 2-3 órdenes de magnitud (es decir, potencias de 10). En contraposición, algunos métodos instrumentales son capaces de determinar concentraciones de analito en el intervalo de 6 o más órdenes de magnitud.
- Suelen ser más rápidos y a menudo más baratos que los laboriosos métodos manuales. La automatización ha llegado a ser de tal importancia en química analítica, que la facilidad con que una técnica particular puede ser automatizada, es la que a menudo determina el que sea o no usada .
- Los modernos instrumentos analíticos están casi siempre interconectados con sofisticados sistemas computacionales de control, almacenamiento y tratamiento de datos.

En la práctica, el trabajo analítico es usado para resolver muchos y muy diversos problemas en ciencia y tecnología. Por consiguiente, diferentes criterios deben ser aplicados cuando se evalúen métodos analíticos con la finalidad de validarlos para juzgar qué tan apropiados son en determinados casos.

#### **1.4.3. Validación de un método analítico**

La **validación** de un método analítico *consiste en establecer las características de desempeño y limitaciones de un método, y la identificación de las influencias que pueden cambiarlas y hasta qué punto*. El método de validación se considera estrechamente relacionado con el desarrollo de un método, debido a que muchos de los parámetros asociados con éste, son evaluados como parte de su desarrollo (EURQUEM, 1998). La validación puede ser dividida en cuatro partes según la guía práctica para métodos de validación de González y Herrador, 2007:

## **1. Aplicabilidad, definición de las condiciones de trabajo, adecuación del proceso y límites de aceptabilidad**

La **aplicabilidad** es una serie de características que cubren información sobre la naturaleza del analito, rango de concentración cubierto, tipo de matriz del material a analizar y la aplicación del mismo (op cit., 2007). La **adecuación del proceso**, indica hasta qué punto la realización del método corresponde al criterio o requerimientos acordados y la forma de evaluar la calidad del resultado analítico, por lo que es necesario establecer los límites de aceptabilidad del mismo (Feinberg, et al., 2004).

## **2. Especificidad y selectividad**

La confirmación de **identidad** es necesaria para establecer que *la señal producida durante la medición, y que es atribuida al analito, solo se debe a éste y no a la presencia de algo química o físicamente similar.* (EURACHEM, 1998). La selectividad y especificidad son parámetros que evalúan la fiabilidad de las mediciones en presencia de interferencias, y se evalúan realizando un ensayo de la pureza del pico correspondiente al analito. La cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas como detector (CG-EM), es una técnica analítica que proporciona resultados irrefutables como detector cuando es usada para confirmar la identidad del analito (Handley y Edward, 2001). De hecho, la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés, 1996), indica que si el sistema CG-EM es usado como método primario de cuantificación, no se requiere de otro procedimiento confirmatorio.

## **3. Estudio de calibración: linealidad y sensibilidad (LD y LQ).**

La **linealidad** es la capacidad del método para obtener resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra dentro de un rango conocido (Handley y Edward, 2001), y se determina con base en una curva de calibración que consiste en graficar la respuesta del instrumento, en función de estándares de concentración conocida de analito. Se construye realizando un análisis de regresión con el que se puede llevar a

cabo el establecimiento estadístico de una relación lineal entre ambas variables, usando al menos 6 puntos. Cuando una gráfica de calibración es lineal, presenta un valor de coeficiente de correlación (R) que se encuentra entre 0.98 y 1.00, tomando la forma general (FAO, 1998) de la ecuación 1.7.

$$y = mx + b \quad \text{..... (1.7.)}$$

Donde:

**m** = pendiente de la recta calculada con el método de los mínimos cuadrados.

**b** = ordenada (intercepto de la línea recta con el eje y).

La **sensibilidad** es el cambio en la respuesta analítica dividida por el correspondiente cambio en la concentración del analito. De este parámetro, derivan el **límite de detección (LD)** y el **límite de cuantificación (LQ)**, por sus siglas en inglés). El **LD**, se define como la mínima cantidad de analito en una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada, bajo las condiciones de prueba establecidas (NATA Tech Note#17, 1997). El cálculo del LD se muestra en 1.8.

$$LD = \text{Valor promedio del blanco} + 3 \text{ DEST} \quad \text{..... (1.8.)}$$

El **LQ**, es la mínima concentración de analito que puede ser determinada con un aceptable valor de precisión y veracidad. Se considera como el límite inferior para medidas cuantitativas precisas y se calcula como en 1.9. (Miller, 2002). Los cálculos de desviación DEST y CV, se realizan por medio de las ecuaciones 1.10. y 1.11., respectivamente.

$$LQ = \text{Valor promedio del blanco} + 10 \text{ DEST} \quad \text{..... (1.9.)}$$

$$DEST = (\sum_i (x_i - \bar{x}) / (n-1))^{1/2} \quad \text{..... (1.10.)}$$

$$\%CV = \text{Coeficiente de variación (\%)} = (DEST/\bar{x}) * 100 \quad \text{..... (1.11.)}$$

Donde  $x_i - \bar{x}$ , es la diferencia entre el valor obtenido experimentalmente ( $x_i$ ), menos el valor promedio de las determinaciones ( $\bar{x}$ ).

#### 4. Estudio de exactitud: recobro y precisión

Una de las primeras características que uno desea saber sobre el método, es *si los resultados reflejan el valor “real” para el analito o qué tan cercano se encuentran a éste*. La **exactitud** es el parámetro que evalúa tal característica y es evaluado como una entidad con dos componentes: **veracidad** y **precisión** (EURACHEM, 1998). Para determinar la **veracidad**, se requiere determinar la cantidad de analito proveniente de un material de referencia de composición y concentración conocida, para compararlo con la muestra problema. El **recobro**, es *la fracción de analito determinada después de la adición de una cantidad conocida del mismo a la muestra* (FAO, 1998), y se calcula con la ecuación 1.12.

$$\% \text{ Recobro} = (C_{\text{rec}} / C_{\text{ad}}) * 100 \quad \text{..... (1.12.)}$$

Donde:

$C_{\text{rec}}$  = Cantidad recuperada después del tratamiento

$C_{\text{ad}}$  = Valor “real” dado a la referencia, en este caso, la cantidad conocida de analito adicionada inicialmente.

La **precisión**, *expresa el grado de dispersión entre una serie de mediciones obtenidas a partir de la muestra homogénea, bajo condiciones establecidas, que se evalúa bajo los conceptos de repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad* (Handley y Edward, 2001), cuyas características se muestran en la tabla 1.5.

**Tabla 1.5.** Principales características de los distintos tipos de precisión

<b>Repetibilidad</b>	<b>Precisión intermedia</b>	<b>Reproducibilidad</b>
Precisión obtenida bajo las mismas condiciones de operación en un corto periodo de tiempo (mismo día): <ul style="list-style-type: none"><li>- mismo laboratorio</li><li>- misma muestra</li><li>- mismo analista</li><li>- mismos reactivos</li><li>- mismo equipo</li></ul>	Toma en cuenta variaciones intra-laboratorio: <ul style="list-style-type: none"><li>- mismo laboratorio</li><li>- misma muestra</li><li>- diferentes analistas</li><li>- diferentes reactivos</li><li>- diferentes días</li><li>- diferente equipo</li></ul>	Expresa la precisión entre laboratorios como resultado de estudios inter-laboratoriales diseñados para estandarizar la metodología.

## **2. Justificación**

El estudio de carbonatos en suelos desérticos, tiene gran relevancia y aplicación en diversos campos de investigación, como son: Arqueología, Geología, Química ambiental y Astrobiología. En general, su presencia es evidencia de altas condiciones de aridez. Al ser excelentes materiales que preservan el registro de fósiles, pueden ser claros indicadores tanto de la presencia pasada de cuerpos de agua líquida, como de la posible vida aunada a ellos. Los métodos comunes para la determinación de carbonatos, son poco específicos y no han mostrado ser del todo eficientes. De esta forma, proponemos el empleo de una técnica en línea que permita obtener altos valores de recobro en la determinación de estos compuestos en suelos desérticos, usando como equipo de análisis un sistema instrumental acoplado altamente sensible y específico como la cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM), capaz de alcanzar bajos niveles de detección y cuantificación, con aplicaciones tan diversas como lo es la caracterización de un suelo desértico posible análogo de Marte.

### **3. Objetivos**

#### **Objetivo General**

Implementar una técnica analítica en línea que permita determinar carbonatos presentes en muestras de suelos desérticos como posibles análogos a Marte.

#### **Objetivos particulares**

- Diseñar la técnica en línea para determinar carbonatos en suelos desérticos, estableciendo las condiciones óptimas experimentales, que permitan alcanzar un porcentaje de recobro mayor o igual al 90%, con un coeficiente de variación menor o igual al 5%.
- Validar la técnica implementada, bajo los criterios de aceptabilidad antes planteados.
- Aplicar la técnica ya diseñada y validada, para la determinación de carbonatos en muestras de suelo de un transecto específico del desierto de Mojave–EE.UU., precisando las propiedades de aridez pasada o presente en la misma, con la finalidad de aportar información química cuantitativa relevante, que permita su posterior caracterización y definición como suelo terrestre análogo de Marte.

## 4. Desarrollo experimental

Esta sección se enfoca a explicar de manera detallada los pasos que se siguieron en el desarrollo y validación de una técnica en línea útil para determinar carbonatos en muestras de suelos desérticos, mediante la cuantificación del CO<sub>2</sub> liberado a partir de una reacción ácido-base, con un sistema acoplado de análisis de CG-EM.

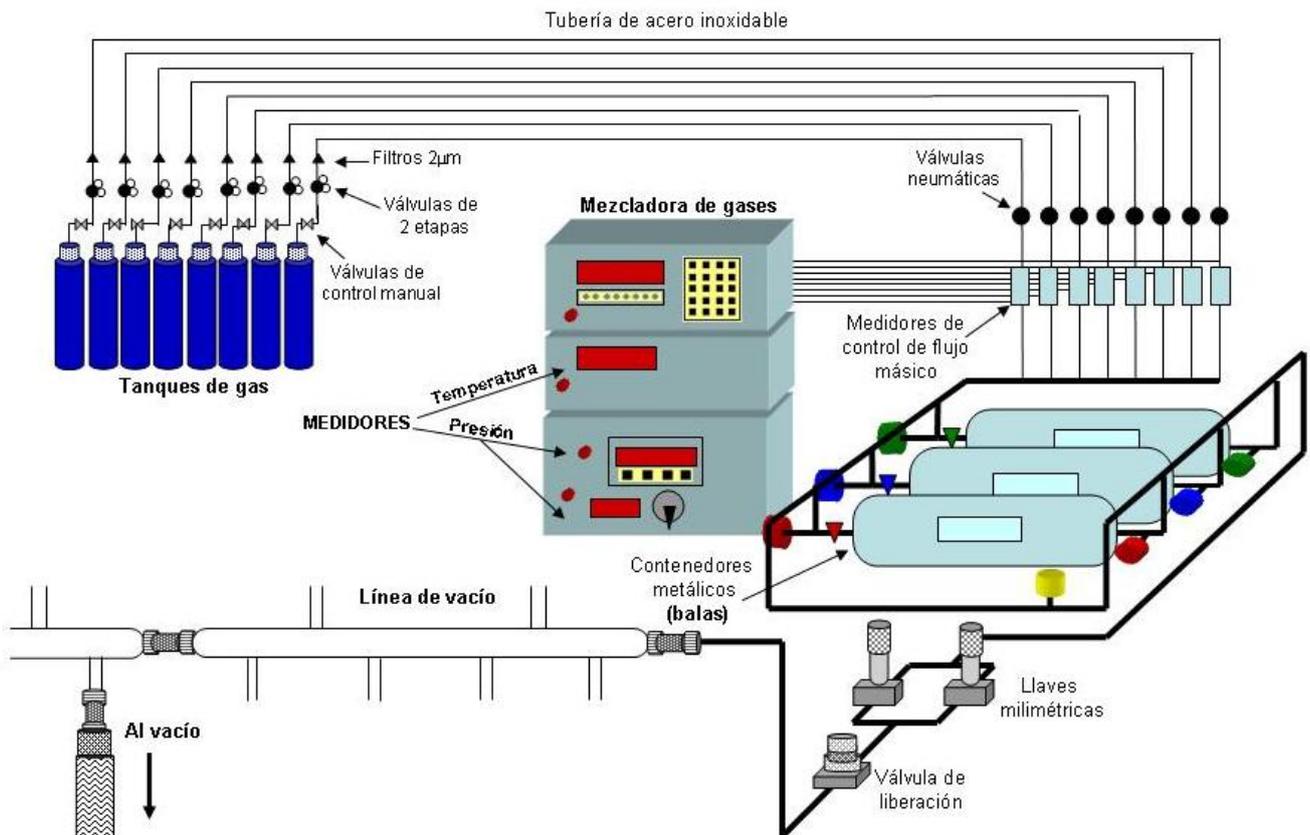
### 4.1. Determinación del volumen del material de trabajo y curva de calibración

#### Reactivos, material y equipo:

- **Nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>).** Gas N<sub>2</sub>, grado 5.0 Ultra Alta Pureza (U. A. P.), marca PRAXAIR MEXICO S. de R. L. de C. V.
- **Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>).** Gas CO<sub>2</sub> grado 4.8 Alta Pureza (A. P.), marca PRAXAIR MEXICO S. de R. L. de C. V.
- **Línea de vacío.** Elaborada de vidrio Pyrex, descrita en la sección 4.1.1.
- **Reactor en forma de bola.** Elaborado de vidrio Pyrex.
- **Trampa "U":** Elaborada de vidrio Pyrex en forma de "U"; cuenta con una llave de teflón en cada extremo que permiten un cierre hermético para evitar fugas de gas. En su interior contiene fragmentos de vidrio, que fungen como núcleos de condensación.
- **Mezcladora de gases.** LINDE FM 4660, descrita en la sección 4.1.1.
- **Sistema acoplado de análisis.** Cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas (CG-EM), Hewlett Packard, 5980 y 5989B, respectivamente. Descrito en la sección 4.1.1.

#### 4.1.1. Descripción del material y equipo

Para la preparación de los estándares de la curva de calibración, tanto la homogeneidad de las mezclas como la correcta proporción de los gases en éstas, se obtuvieron gracias a los controladores de flujo másico de la mezcladora de gases y a todo un sistema de control de presión, vacío y temperatura, cuyos componentes mostrados en la Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Esquema del sistema de control, almacenamiento y manipulación de gases, empleado para la preparación de mezclas gaseosas.

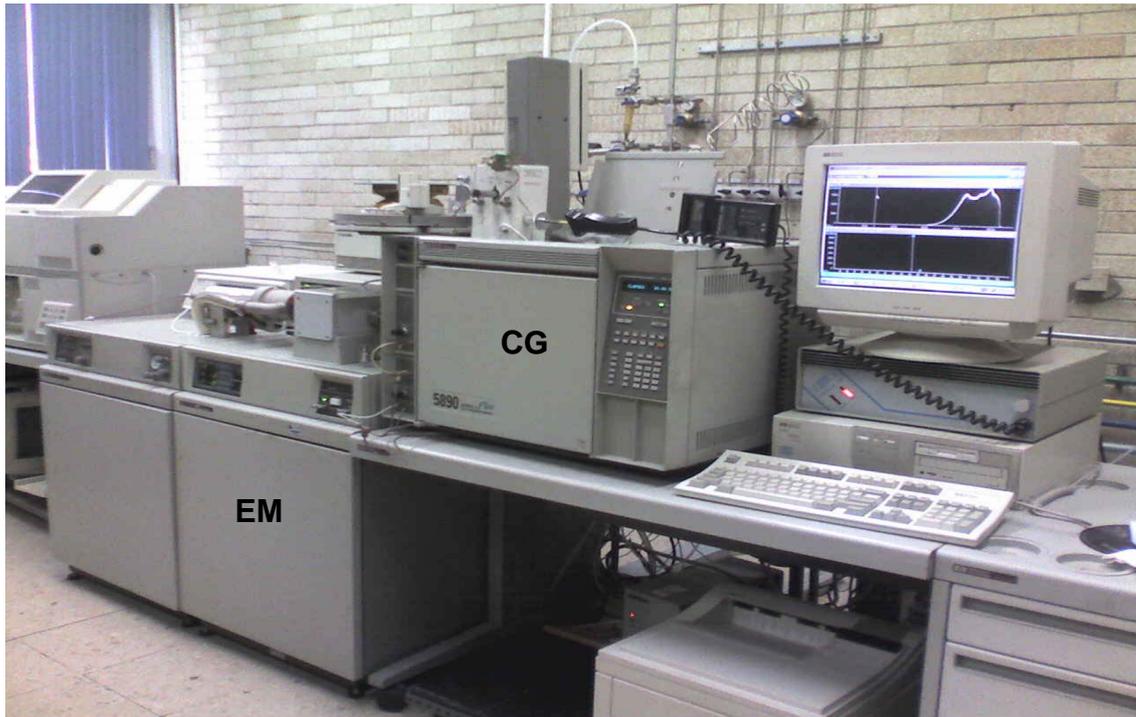
- **Mezcladora de gases.** Es marca Linde FM 4660 y está diseñada para regular el flujo de diversos gases a proporciones fijas y definidas; está equipada con 8 canales electrónicos, uno para cada gas, con un flujo máximo y mínimo de 20 y 2mL/min, respectivamente. Sus cables están conectados con los controladores de flujo másico que, por conductividad térmica, regulan el flujo del gas proveniente de los **tanques** suministradores hacia las **balas** de almacenamiento, de acuerdo a la cantidad previamente programada en la mezcladora. La proporción y la velocidad del gas que fluye hacia las balas, se pueden ir registrando por medio de una consola que cuenta con un medidor de presión (Omega DP-350), un medidor de presión de vacío (Combitrón CM 351) y uno de temperatura (Omega DP-80).

**Tanques.** Los gases están contenidos en cilindros metálicos conectados a un regulador de dos etapas y un filtro de partícula menor a dos micras (que impide el paso de impurezas sólidas), el cual está conectado a la tubería de acero inoxidable que transporta los gases hacia los controladores.

**Balas.** Son contenedores cilíndricos de acero inoxidable de 4 litros de capacidad, en los que se almacenan y mezclan homogéneamente los gases. Para que el gas fluya de los tanques hacia la bala, debe pasar por una válvula neumática y posteriormente, por el controlador de flujo másico que regula su flujo. El gas puede ingresar a la bala hasta que pasa por una válvula restrictora de flujo de un sentido, la cual evita que el gas regrese o cambie de línea. Las balas están conectadas a una **línea de vacío** por medio de una tubería de acero inoxidable que pasa por una válvula neumática y luego por un transductor (Omega PX-602) que sirve para medir la presión del interior de la bala y está conectado al medidor de presión (Omega DP-350).

**Línea de vacío.** Es utilizada durante todo el proceso experimental y está diseñada para permitir el llenado y vaciado de diversos reactores y sistemas, en los que el principal contaminante es el aire. Está hecha de vidrio Pyrex y es capaz de resistir presiones muy elevadas; sus llaves, que permiten el control de la porción de la línea a utilizar y el paso de la presión de vacío, están hechas de teflón; las piezas que la componen están unidas por medio de conectores rápidos de alto vacío y juntas con tres "o-rings". Sobre la tubería principal existen dos válvulas de flujo milimétrico (Nupro SS-4BMG y Nupro SS-4BMRG, macro y micrométrico, respectivamente), que permiten controlar manualmente el paso del gas de la bala hacia la línea de vacío. El gas pasa a través de una válvula de liberación que actúa como válvula de seguridad, desviando el paso de éste hacia una tubería conectada a la campana, cuando éste alcanza presiones mayores a 1053 mbar. En la línea de vacío existen dos detectores: el primero, es de vacío mediano (Leybold TR 301 DN16KF modelo 15740) y cuenta con un filamento de tungsteno que detecta presiones de hasta  $9.9 \times 10^{-4}$  mbar; el segundo es un detector de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813) que detecta presiones de 1 a 200 mbar con una reproducibilidad del 0.1%. La presión de la línea se lee por medio de un medidor de presión (COMBITRÓN CM 351) que tiene un sistema Leybold que hace una medición continua de vacío controlado por un microprocesador; el intervalo en el cual opera es de  $9.9 \times 10^{-4}$  mbar hasta 1053 mbar.

- **Bomba.** Es mecánica de aspas rotatorias (serie B modelo DUO 008B, de Balzers Vaccum Components) y tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de 11.1 m<sup>3</sup>/h y alcanza una presión de vacío menor a 2 x 10<sup>-3</sup>mbar; está conectada a una bomba de difusión de aceite que puede vaciar hasta ~ 10<sup>-4</sup>mbar. La bomba mecánica de vacío está conectada a la línea por medio de una manguera metálica de acero inoxidable, con una unión tipo brida por un lado y una terminación de junta metálica con un empaque (“o-ring”) del otro. Estos empaques están elaborados de etileno-propileno y resisten el alto vacío.
  
- **Sistema acoplado de análisis: Cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (CG-EM).** Se utilizó un cromatógrafo de gases (Hewlett Packard serie 5980) acoplado a un espectrómetro de masas (Hewlett Packard 5989B) con inyector manual especial para gases tipo split/splitless trabajado en modo split (divisor de flujo), con un circuito de inyección (loop) de 10 mL. Para la separación de los componentes de la mezcla, se utilizó una columna capilar tipo CP- PoraBOND Q (VARIAN), con un soporte de sílice fundida, de 50 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y una película de un copolímero de estireno-divinilbenceno de un grosor de 5 μm. Se utilizó Helio como gas acarreador a un flujo constante de 2 mL/min. El inyector se mantuvo a una temperatura de 250 °C. La temperatura de la línea de transferencia fue de 260 °C, la de la fuente de ionización de 250 °C y la del analizador de tipo cuadrupolo, fue de 100 °C. Los análisis se realizaron por impacto electrónico a 70 eV con una resolución de 1 uma (unidad de masa atómica). Se utilizó el modo de monitoreo selectivo de iones (SIM, por sus siglas en inglés), usando el ión a *m/z* 44, que es el ión molecular y pico base en el espectro de masas del dióxido de carbono y cuya identificación se comprobó al comparar el patrón de fragmentación de un estándar de CO<sub>2</sub> analizado por un barrido de iones tipo SCAN (10-100 *m/z*), contra espectros de la biblioteca Wiley 138. La separación se lleva a cabo en condiciones isotérmicas a 35 °C por 10 min. La Figura 4.2., muestra una fotografía del sistema acoplado de análisis empleado para la separación y detección de CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.2.** Sistema acoplado de análisis empleado para la separación y detección de CO<sub>2</sub>.

#### 4.1.2. Procedimiento para determinar el volumen del material de trabajo

- a) *Determinación del volumen de un reactor de bola:* Se vació el reactor hasta un valor de  $3.5 \times 10^{-3}$  mbar por medio de la línea de vacío y se pesó ( $m_1$ ). Después se llenó a una presión conocida de N<sub>2</sub> y se pesó nuevamente ( $m_2$ ). Con la diferencia de masas, se obtuvo el número de moles ( $n$ ) y, aplicando la ecuación general de los gases ideales (4.1.), trabajando a una temperatura conocida y constante, se calculó el volumen del reactor. El ANEXO I muestra los datos.

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{..... (4.1.)}$$

Donde:

V = Volumen del reactor (L)

n = Número de mol =  $(m_2 - m_1) / PM_{N_2}$

R = 83.14012 Lmbar/Kmol.

T = Temperatura de trabajo (K)

P = Presión a la cual se llenó el reactor (mbar)

b) *Determinación del volumen de la línea:* Se llevó a cabo partiendo del volumen conocido ( $V_1$ ) del reactor, llenándolo a una presión conocida ( $P_1$ ) con  $N_2$  y expandiendo dicho volumen hacia la línea vacía ( $3.5 \times 10^{-3}$  mbar) para obtener una presión ( $P_2$ ); con dichos datos y aplicando la Ley de Boyle-Mariotte (4.2.), se calculó el volumen ( $V_2$ ) de la línea más el reactor. La diferencia de este volumen, menos el del reactor, correspondió al volumen de la línea (ANEXO I).

$$V_2 = P_1 V_1 / P_2 \quad \text{..... (4.2.)}$$

c) *Determinación del volumen de la trampa "U":* Conociendo el volumen de la línea ( $V_{1L}$ ), se llenó ésta con  $N_2$  a una presión conocida ( $P_{1L}$ ) y se expandió hacia la trampa "U", con lo que obtuvimos una presión de expansión ( $P_{2L+T}$ ); con estos datos y aplicando la ecuación (4.2.), se calculó el volumen de la línea más la trampa ( $V_{2L+T}$ ). El volumen de la trampa se obtuvo con la diferencia entre el  $V_{2L+T}$  y el  $V_{1L}$  y fue de **0.04235 +/- 0.0005 L** (ver los datos y cálculos en ANEXO I).

#### 4.1.3. Procedimiento para preparar la curva de calibración de $CO_2$

La preparación de los estándares de  $CO_2$  en  $N_2$ , se llevó a cabo con la mezcladora de gases descrita en la sección 4.1.1., partiendo de los más concentrados que son al 10 y 4%. La trampa "U", previamente calibrada, se sometió a un vacío de  $10^{-3}$  mbar y se llenó a diferentes presiones (1000, 800, 600 mbar) con dichos estándares. Se cerró la trampa y se inyectó en el sistema acoplado de análisis CG-EM, monitoreando el ión 44, de acuerdo a las condiciones de separación ya descritas (ver sección 4.1.1.). Se obtuvieron datos de área de pico cromatográfico (respuesta) a una presión parcial de  $CO_2$  ( $P_{CO_2}$ ) conocida, de la que se calculó la cantidad de C presente, mediante la aplicación de la ecuación (4.1.) y el peso molecular de dicho compuesto. Finalmente, se realizó la gráfica de respuesta en función de los  $\mu g$  de C. El número de réplicas se realizó considerando un 5% de riesgo de que el valor obtenido no fuera el adecuado.

## 4.2. Confirmación de la identidad del CO<sub>2</sub>.

Para la identificación del analito por esta técnica, se inyectó un estándar de CO<sub>2</sub>, bajo las condiciones cromatográficas descritas en la sección 4.1.1. Se realizó un barrido de iones tipo SCAN (10-100 m/z) y se determinó el tiempo de retención del dióxido de carbono. Ya contando con este dato, se comparó el patrón de fragmentación obtenido del espectro de masas del pico correspondiente al CO<sub>2</sub>, contra espectros contenidos en la biblioteca electrónica Wiley 138, verificando por medio de mecanismos de fragmentación, que la estructura propuesta produjera el ión molecular y base correspondiente al del CO<sub>2</sub>.

## 4.3. Técnica analítica

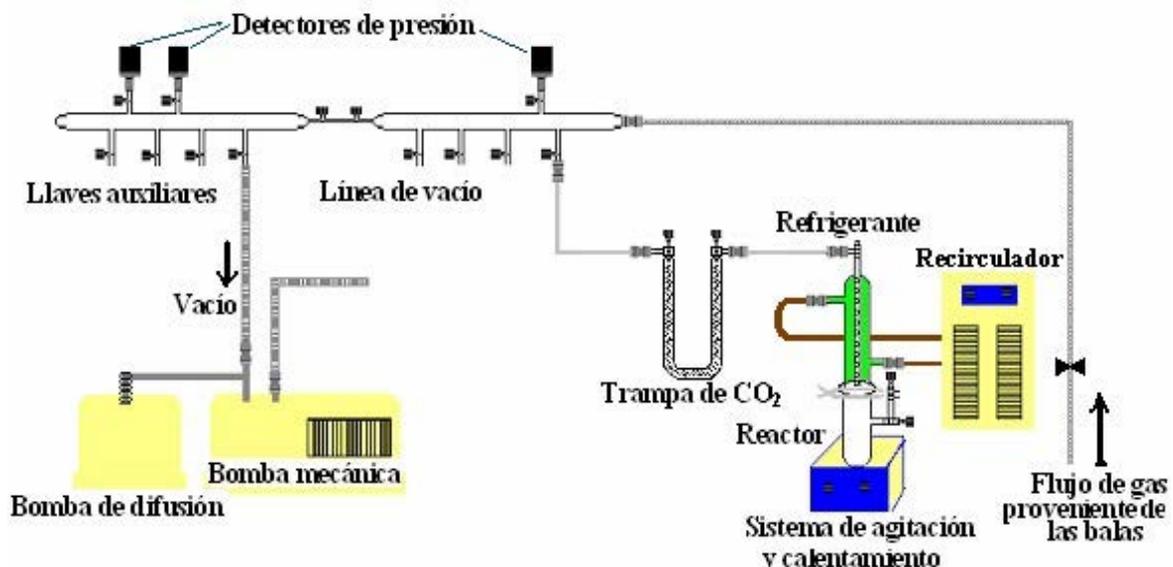
### 4.3.1. Características del sistema

#### Material y Reactivos:

- **Muestra de suelo de referencia y problema**
- **Nitrógeno líquido**
- **Carbonato de sodio anhidro (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)**
- **Nitrato de plata AgNO<sub>3</sub>**
- **Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) al 30%**
- **Ácido clorhídrico (HCl) 1M**
- **Trampa “U” de vidrio Pyrex calibrada** (ver sección 4.1.2).
- **Reactor.** Dispositivo de vidrio Pyrex con una llave “T” lateral que tiene dos salidas con tapones de teflón; la porción que se encuentra entre los tapones y el interior del reactor (bulbo), tiene un volumen de aproximadamente 5 mL.
- **Refrigerante.** Elaborado de vidrio Pyrex, tiene dos entradas laterales que se conectan con el recirculador, una para la entrada y otra de salida de agua y un tubo interior por el que pasan los gases y que tiene trozos de vidrio (núcleos de condensación). Además, cuenta con una llave en la parte superior que sirve para conectarlo con otro sistema por medio de mangueras.

- **Mangueras de teflón.** Se utilizan para conectar los componentes del sistema; el teflón, proporciona flexibilidad, resistencia, vacío y hermeticidad al mismo.
- **Conectores.** Hechos de acero inoxidable, que tienen “o-rings” para proporcionar un sello hermético en cada una de las conexiones que se encuentran en el sistema.
- **Perlas de vidrio**
- **Agitador magnético**
- **Pipeta Pasteur**
- **Vaso Dewar de 2 L**
- **Parrilla de agitación y calentamiento**
- **Mortero y pistilo de ágata**

Antes de comenzar cualquier determinación, el material (trampa, reactor, refrigerante y mangueras) se lavó y secó perfectamente. Se pesó 1 gramo de muestra (blanco o problema) aproximadamente y se colocó dentro del reactor, junto con unas cuantas perlas de vidrio y un agitador magnético. Posteriormente, se comenzó a montar el equipo en el que se llevarían a cabo las determinaciones. Fue necesario asegurarse de que tanto los conectores como los tapones del material, estaban colocados correctamente, lo cual se confirmaba sólo si los “o- rings” y el teflón de los tapones sellaban perfectamente con el vidrio. El sistema completo de reacción se muestra en la Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Diagrama del equipo empleado para la determinación de carbonatos en muestras de suelo.

#### **4.3.2. Diseño y definición de las condiciones del procedimiento para la determinación de carbonatos**

Una vez llevada a cabo la instalación del sistema (véase sección 4.3.1.), se vació el dispositivo completo (que incluía las tuberías, línea de vacío, trampa, refrigerante y reactor con muestra). La hermeticidad del sistema se fue comprobando en cada sección mediante los detectores de presión. Ya vacío todo el sistema a una presión de  $\sim 10^{-3}$  mbar, se encendió el recirculador hasta que llegara a una temperatura de  $-2$  °C. Ya que se alcanzó la presión de vacío deseada en todo el sistema, se abrió la llave del reactor que se encontraba en posición vertical y que conducía al bulbo, manteniendo la otra cerrada de manera que se conservara la hermeticidad del sistema. Con una pipeta Pasteur, se agregó ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 30% hasta llenar dicho bulbo evitando la formación de burbujas. Una vez lleno el contenedor, se cerró la llave perfectamente.

Por otro lado, la trampa se introdujo dentro de un vaso Dewar con Nitrógeno líquido. Se registró la presión de vacío y se procedió a comenzar la reacción, manteniendo la llave de vacío abierta y el recirculador encendido. Se abrió poco a poco la llave horizontal permitiendo la lenta adición del  $H_2SO_4$  hacia el interior del reactor. Ya que se había adicionado todo el ácido, se cerró la llave, se encendió el sistema de agitación a 237 rpm y el de calentamiento a  $50$  °C, y se inició la cuenta del tiempo con el cronómetro. Se registró la presión máxima alcanzada y el tiempo transcurrido hasta regresar a la presión inicial. La reacción se mantuvo a  $50$  °C por 5 minutos, dejando pasar otros 5 minutos sin calentamiento pero con agitación, para asegurarse de que todo el  $CO_2$  proveniente de los posibles carbonatos presentes en la muestra de suelo, había sido capturado. Ya que se había terminado la reacción, se cerró la llave de vacío y se adicionaron 109 mbar de gas  $N_2$  al sistema, controlando el paso de éste con las llaves milimétricas. Posteriormente, se cerró la trampa perfectamente, de manera que se evitara cualquier tipo de fuga. Se esperó a que la trampa llegara a temperatura ambiente, para después colocarla en el sistema de introducción de muestras del cromatógrafo de gases. Se inyectó la muestra bajo las condiciones citadas en la sección 4.1.1. Una vez terminada la corrida, se obtuvo el área de pico y se calculó la cantidad de carbono proveniente de carbonatos presentes en la muestra de suelo, a partir de la curva de calibración realizada como indica la sección 1.4.3.

### **4.3.3. Pruebas de recobro y validación**

Las pruebas de recobro, se llevaron a cabo con la finalidad de definir las condiciones de trabajo y de validar la técnica. Por lo tanto, fue necesario preparar muestras de referencia (blanco) que nos permitiesen cumplir con tal finalidad (ver sección 4.3.3.1). Para llevar a cabo estas pruebas, se adicionó a la muestra blanco una cantidad conocida de carbonatos en forma de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de concentración exacta y conocida y cuya cantidad de C en ésta, se encontrara alrededor de los 500  $\mu\text{g}$ . De esta forma, se pudo partir de una solución con una concentración de 0.1 mg C/mL, de la que se tomó una alícuota de 5.0 mL que se adicionó al reactor, antes del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , continuando con el procedimiento descrito anteriormente (véase sección 4.3.2.). Para validar la técnica, fue necesario evaluar ciertos parámetros tanto de la curva de calibración como de los valores de recobro para determinar la reproducibilidad y efectividad de la técnica.

#### **4.3.3.1. Obtención de la muestra de referencia**

Se tomó una muestra de suelo procedente de un transecto superficial oeste-este del desierto de Mojave-EE.UU. con coordenadas de  $-118.3245^\circ$  a  $-115.0862^\circ\text{W}$  y  $35^\circ\text{N}$ , que perteneciera a la zona más árida del mismo. Se molió finamente en un mortero de ágata. Se hicieron varios lavados con ácido clorhídrico (HCl) 1M para eliminar carbonatos, con calentamiento y agitación constantes. Se decantó y eliminó el HCl. A continuación, se lavó el suelo con agua destilada hasta total eliminación de cloruros, la cual se comprobó con la adición de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ). Una vez hecho esto, se calcinó la muestra en la mufla a una temperatura de 500  $^\circ\text{C}$  por 24 h, para eliminar la posible presencia de materia orgánica. La cantidad de carbonatos y materia orgánica residuales, se determinó por medio de las titulaciones ácido-base y óxido-reducción correspondientes.

### **4.4. Cuantificación de carbonatos en muestras problema**

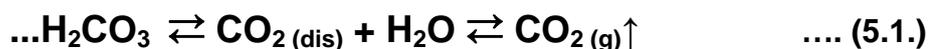
Se repitió el procedimiento descrito en la sección 4.3.2., con la única observación de que al montar el sistema se introdujo al reactor aproximadamente 1g de muestra problema y no de referencia. El sistema de identificación y detección es el ya descrito en la sección 4.1.1. y la cuantificación se hace con base en la curva de calibración (sección 4.1.3).

## 5. Resultados y Discusión

### 5.1. Desarrollo y Validación del método

#### 5.1.1. Aplicabilidad, definición de las condiciones de trabajo, adecuación del proceso y límites de aceptabilidad

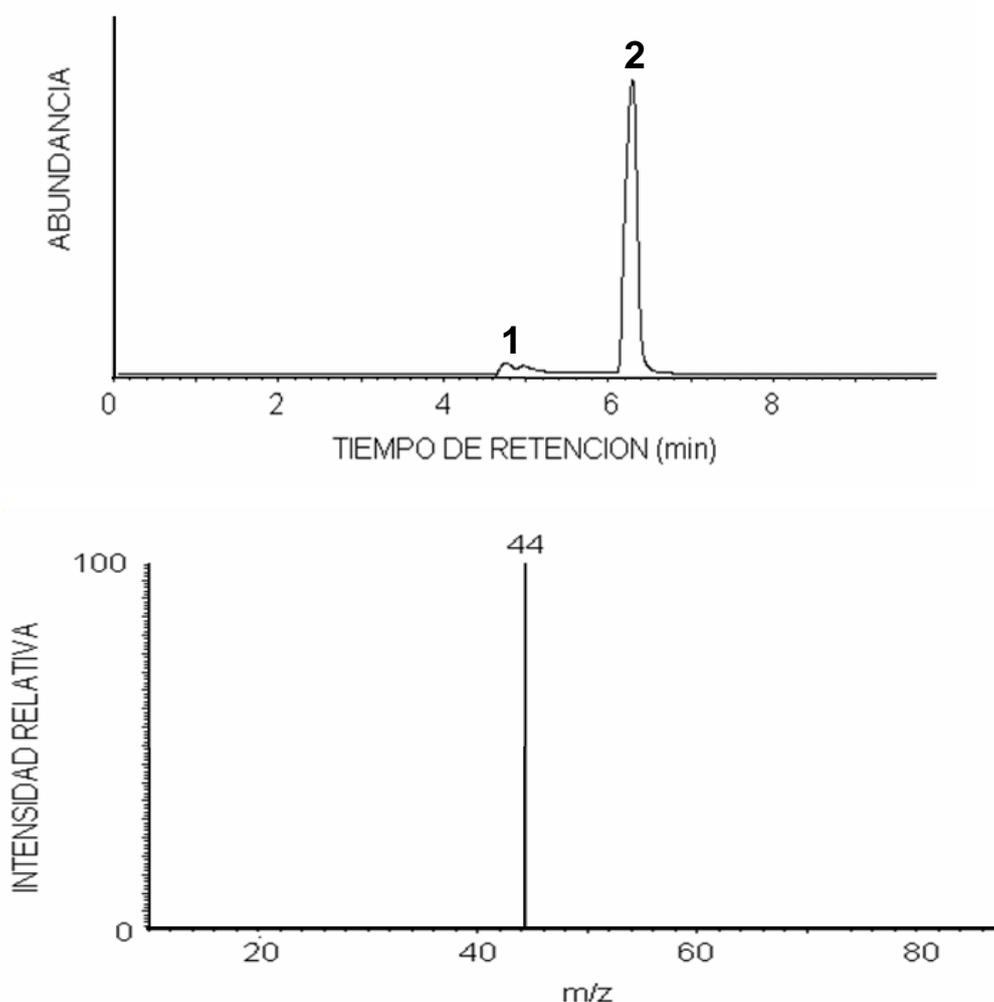
El tipo de muestras que analizamos, proceden de un transecto superficial oeste-este del suelo del desierto de Mojave-EE.UU., con coordenadas geográficas que van de -118.3245° a -115.0862° longitud (°W), y una latitud constante, alrededor de los 35°N. Con base en las propiedades áridas de este tipo de suelos (Thompson y Troeh, 1978), sabemos que el tipo de matriz que tratamos es pobre en material orgánico (menor al 1%) con frecuentes acumulaciones de carbonatos y de naturaleza altamente heterogénea, factor determinante en los resultados obtenidos. La reacción general en la que se basa la técnica propuesta para determinar carbonatos presentes en muestras de suelos desérticos, es la reacción 5.1., en la que M corresponde al catión del metal que puede tomar distintas cargas ( $M^+$ ,  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ , etc.), dependiendo del tipo de carbonato presente en la muestra.



**Los criterios de aceptabilidad** establecidos en este trabajo como parte de los objetivos del mismo, corresponden a obtener un recobro  $\geq 90\%$ , con un coeficiente de variación (CV)  $\leq 5\%$ . De esta forma, las **condiciones experimentales** fueron definidas mediante la realización de diversos experimentos en los que las principales variables involucradas en la técnica, se fueron modificando hasta definir bajo qué condiciones se obtenían valores más altos de porcentaje de recuperación, con una mayor reproducibilidad. Dichas condiciones han sido ya indicadas en la sección 4.3.2.

### 5.1.2. Especificidad y selectividad

Después de inyectar el estándar de  $\text{CO}_2$  bajo las condiciones cromatográficas descritas en las secciones 4.1.1. y de hacer un barrido de iones tipo SCAN, se obtuvo un tiempo de retención de 6.3 minutos para el  $\text{CO}_2$ . El patrón de fragmentación obtenido en el espectro de masas del pico correspondiente al identificado como  $\text{CO}_2$ , se comparó contra espectros contenidos en la biblioteca electrónica Wiley 138, y se verificó por medio de mecanismos de fragmentación, que la estructura propuesta produjera el ión molecular y base correspondiente al del  $\text{CO}_2$ . La Figura 5.1. muestra tanto el cromatograma como el espectro de masas de un estándar de  $\text{CO}_2$  inyectado a nuestro sistema acoplado de análisis y que permitieron determinar la identidad del dióxido de carbono.



**Figura 5.1.** Separación e identificación de un estándar de  $\text{CO}_2$  en el sistema acoplado de análisis CG-EM bajo las condiciones de análisis descritas en la sección 4.1.1. Picos: 1=nitrógeno y oxígeno, 2=dióxido de carbono (arriba) y espectro de masas correspondiente al pico 2 (abajo).

Dado que una forma de evaluar la especificidad y la selectividad, es realizando un ensayo de la pureza del pico correspondiente al del analito, el espectro de masas de la Figura 5.1., sirvió para demostrar estos parámetros.

### 5.1.3. Estudio de calibración: linealidad y sensibilidad (LD y LQ)

#### - Linealidad

Se demostró construyendo una curva de calibración en la que graficamos la respuesta del analito en función de los estándares de concentración conocida (sección 4.1.3.), realizando un análisis de regresión para llevar a cabo el establecimiento estadístico de una relación lineal entre ambas variables; en este caso, se estableció usar un mínimo de 8 puntos considerando un 5% de riesgo de que el valor obtenido no fuera el adecuado, y la pérdida de dos grados de libertad.

En la tabla 5.1. se pueden observar los resultados del análisis estadístico derivado de los datos empleados para la realización de la curva de calibración y que fueron necesarios para determinar la linealidad de ésta. Si bien esta tabla muestra los datos de m y b necesarios para plantear la ecuación de la recta, fue necesario realizar una prueba de hipótesis sobre el intercepto b, con la finalidad de ajustar la recta a cero para demostrar que las posibles interferencias que causan un valor de  $b \neq 0$ , son significativas únicamente a un nivel de riesgo del 5%.

**Tabla 5.1.** Datos del análisis estadístico hecho a la curva de calibración para determinar CO<sub>2</sub> proveniente de carbonatos, por medio del programa Excel.

Riesgo ( $\alpha$ )	5%
No. de datos (n)	17
Ordenada (b)	483681 ± 16784905
Pendiente (m)	430738 ± 21916
Pendiente (m) ajustada a 0	431124
Grados de libertad (g. l.)	15
t student (tablas) (t <sub>t</sub> )	2.131
t student (a ≠ 0) (t <sub>calculada</sub> )	0.061
Coefficiente de correlación (R)	0.996
R ajustado	0.991
Coefficiente de correlación cuadrado (R <sup>2</sup> ) ajustado	0.992

Así, se realizó una prueba de hipótesis sobre la ordenada, empleando el contraste estadístico  $t$  de dos colas con un  $\alpha = 5\%$  y  $n-2$  grados de libertad, donde la hipótesis nula ( $H_0$ ) planteaba que no había diferencia significativa entre la curva obtenida y la curva con ordenada cero, por lo que:

$$H_0: b = 0$$

$$H_1: b \neq 0$$

El cálculo de  $t$  para probar una correlación significativa, se llevó a cabo con la siguiente fórmula:

$$t = |R| (n-2)^{1/2} / (1-R^2)^{1/2} \quad \dots (5.2.)$$

Al comparar el valor de  $t$  calculado con el valor tabulado al nivel de significancia planteado, se obtuvieron los siguientes resultados (tabla 5.1.):

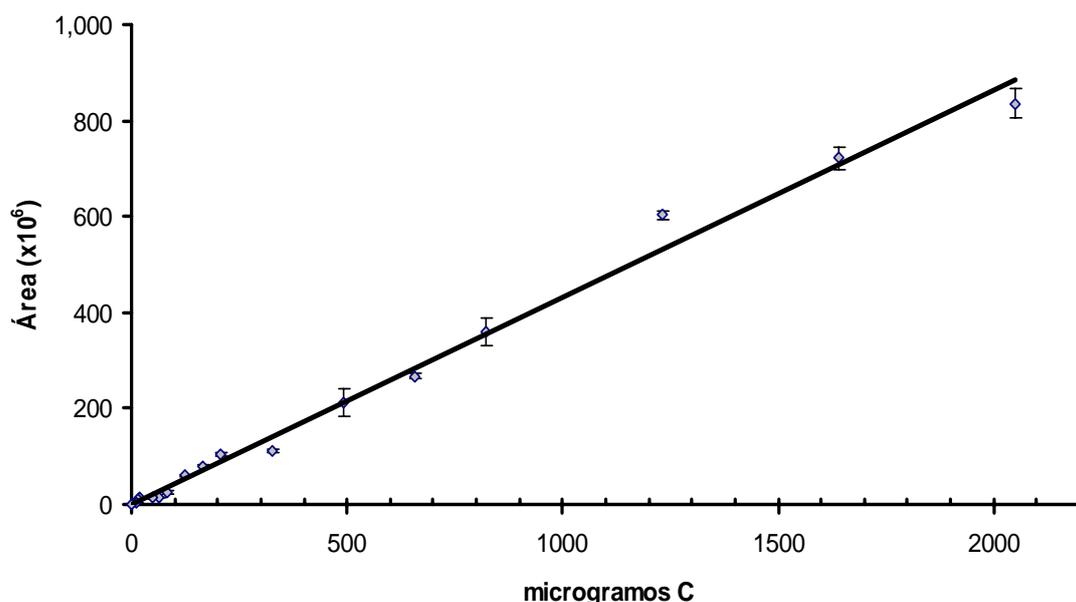
$$t_{\text{calculada}} = 0.061 < t_{15,0.05} = 2.131$$

por lo que  $H_0$  se aceptó, indicando que no existía diferencia significativa entre la recta obtenida y la ajustada a cero. De esta forma, la ecuación de la recta, quedó de la forma lineal:

$$y = 431124x$$

resultando la curva de calibración de la Figura 5.2.

Esta curva de calibración fue hecha con más de 8 puntos que representan cada uno distintas concentraciones. Cada uno de estos puntos, corresponde al valor promedio ( $\bar{x}$ ) de por lo menos 3 réplicas, a las que se les hizo un análisis estadístico para determinar su desviación estándar (DEST), que es una medida de la dispersión de los datos, representada gráficamente por medio de barras de error con respecto al eje de las ordenadas ( $y$ ). El ANEXO II muestra los datos y cálculos necesarios para la elaboración de la curva.



**Figura 5.2.** Curva de calibración ajustada a cero, para determinar  $\mu\text{gC}$  provenientes de carbonatos en suelos desérticos.

En cuanto al **coeficiente de correlación R (o desviación estándar relativa DER)**, éste sirve para estimar la bondad con que se ajustan los puntos experimentales a un modelo lineal y puede tomar valores en el intervalo  $-1 \leq R \leq 1$ . El valor de R obtenido (ver Tabla 5.1.) fue de  **$R = 0.991$** , confirmándose así la linealidad, por encontrarse este dato entre un valor de 0.98 y 1.00 (FAO, 1998).

- **Sensibilidad, límite de detección y de cuantificación**

En casos como este en que las mediciones son hechas a niveles muy bajos de analito, es importante conocer cuál es la más baja concentración que puede ser detectada de manera confiable por el método. El cálculo del límite de detección se llevó a cabo de acuerdo con la ecuación 1.8., mientras que el del límite de cuantificación fue conforme a la ecuación 1.9. La tabla 5.2. muestra los datos que fueron necesarios para el cálculo de ambos parámetros, así como los valores obtenidos de éstos. La desviación estándar y el coeficiente de variación se calculan con las ecuaciones, 1.10. y 1.11., respectivamente.

**Tabla 5.2.** Parámetros derivados de sensibilidad obtenidos a partir de muestras blanco de suelo por medio de la técnica propuesta.

<b>No. de datos (n)</b>	6
<b>µgC/g presentes en muestras blanco</b>	24
<b>Desviación estándar (DEST)</b>	1.2
<b>Coeficiente de variación (CV)</b>	4.9
<b>Límite de detección (LD) (µgC/g<sub>suelo</sub>)</b>	27
<b>Límite de cuantificación (LQ) (µgC/g<sub>suelo</sub>)</b>	35

Una vez calculados estos parámetros, fue posible determinar el **intervalo** de concentraciones en que trabajamos, el cual va de 27 a 2050 µgC/g<sub>suelo</sub>, valores que corresponden al límite de detección de la técnica y al valor más alto determinado según la curva de calibración de la Figura. 5.2, respectivamente.

#### **5.1.4. Estudio de exactitud: recobro y precisión**

Dado que no contamos con un material de referencia certificado, evaluamos este parámetro en muestras blanco de suelo dopadas con una cantidad exacta y conocida de analito, aplicando el concepto de **recobro** que, aunado al concepto de exactitud, se emplea para determinar la efectividad de un método. El material empleado para obtener la muestra de referencia fue carbonato de sodio anhidro (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), en una cantidad exacta y conocida que fuera equivalente a una cantidad de alrededor de 500 µg de C, valor que se encuentra en una región de la curva de calibración que presenta linealidad. Los resultados obtenidos de esta prueba, se muestran en la tabla 5.3., de la cual, se puede extraer información importante con respecto a la exactitud de la metodología propuesta: por un lado, el valor del recobro de 77.7%, no cumple con el criterio de aceptabilidad planteado inicialmente dentro de los objetivos de este trabajo (sección 5.1.1), ya que el porcentaje obtenido es menor al 90% de recuperación proyectado, lo cual indica, por tanto, una falta de exactitud.

**Tabla 5.3.** Porcentaje de recuperación de C proveniente de una cantidad conocida de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

$\mu\text{g C}$ agregados en forma de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\mu\text{g C}$ recuperados empleando la técnica.	%recobro
580	404	69,5
636	446	70,1
544	410	75,3
654	555	84,9
501	416	82,9
501	346	69,1
501	423	84,3
501	385	76,9
501	384	76,6
501	395	78,9
501	413	82,5
501	378	75,5
501	420	83,8
<b>Promedio</b>	413,4	77,7
<b>DEST</b>	49,3	5,7
<b>CV</b>	11,9	7,4

Si bien este 12.3% de diferencia entre el valor obtenido y el deseado, es suficiente para afirmar que la técnica no es exacta bajo **nuestros criterios**, vale la pena mencionar que no por eso deja de ser eficiente bajo otros criterios que han sido reportados de manera oficial, por diversas entidades internacionales como la Comisión Europea (EC por sus siglas en inglés), la cual ha establecido que el valor de recuperación promedio cuando se trabaja con muestras de suelo, debe estar en el intervalo de 70-110% para cada nivel de concentración trabajado y de manera ideal, entre el 80 y 100% (European Commission, 2000). Asimismo, la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) de los EE.UU., es aún más flexible, estableciendo que el recobro promedio aceptable cuando se emplean métodos analíticos para evaluar suelos, debe caer entre el 70-120% de la cantidad conocida de analito, agregada a la matriz de los blancos durante el método de validación (EPA, 1996). Con respecto a los niveles de concentración a los que estamos trabajando, González y Herrador (2007), han establecido que los porcentajes de recuperación aceptados a niveles de analito de parte por millón (ppm), como es nuestro caso, debe ser del 80-110%, límite que aunque no alcanzamos, se encuentra tan sólo a un 2.3% de nuestros resultados.

Por otro lado, los resultados de la tabla 5.3., sirvieron para evaluar la **precisión**. Cabe hacer notar que los tipos de precisión determinados en el presente trabajo, fueron la *repetibilidad* y la *precisión intermedia* (ver tabla 1.5.), evaluando el primer parámetro llevando a cabo varias determinaciones en un sólo día, sin ningún tipo de variación. Una vez que fue probada la repetibilidad, se realizaron más experimentos en diferentes días de trabajo, preparando distintas disoluciones de referencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con esquemas de dilución distintos y con la colaboración de algún otro analista; todas estas variaciones intra-laboratorio, nos permitieron evaluar la precisión intermedia, obteniendo de manera satisfactoria, resultados muy similares a los derivados de la primera evaluación. La reproducibilidad no pudo ser evaluada, debido a que no fue posible hacer estudios inter-laboratorio.

Numéricamente, la precisión se expresa en términos del coeficiente de variación que, al igual que la desviación estándar, es una medida de la variabilidad de los datos (ecuaciones 1.10 y 1.11.); de esta forma el CV obtenido a partir de los resultados de recobro, indica que la técnica propuesta muestra una variabilidad de los datos equivalente al 7.4%, resultado poco satisfactorio para el límite de aceptación propuesto como parte de los objetivos de este trabajo, es decir,  $\leq 5\%$ . Aunque el objetivo planteado no fue cumplido, cabe hacer notar que cualquier tipo de análisis de muestras de suelo, lleva ya consigo un alto grado de variabilidad debido a la heterogénea naturaleza de éstas. Por otra parte, se sabe que las muestras procedentes de suelos desérticos analizadas, presentan frecuentes pero no constantes acumulaciones de distintos tipos de carbonatos (desde los más solubles hasta los totalmente insolubles en medio acuoso), así como altos contenidos de arcilla que hacen que la matriz blanco y la propia muestra problema, parezcan un experimento independiente, lo cual trae como consecuencia una notable variabilidad entre un resultado y otro.

A pesar de que el CV fue  $> 5\%$ , la precisión de la técnica puede sustentarse con reportes de validez oficial. Tanto la EC (2000) como la EPA (1996), coinciden en que la precisión reportada en términos de CV debe ser  $<$

al 20% por cada nivel de concentración trabajada; de hecho, la EC podría llegar a aceptar, bajo ciertas justificaciones, un mayor % de variabilidad.

Por lo tanto, el hecho de que la técnica propuesta no cumpla con los criterios de aceptación tan estrictos, que definimos al inicio de este trabajo, no la hacen en lo absoluto ineficiente o poco aplicable, al contrario, la convierten en una técnica totalmente aceptada dentro de los criterios que diversas entidades internacionales han establecido, al considerar la complejidad que implica el simple hecho de trabajar con muestras de este tipo, presentando la técnica grandes posibilidades de ser optimizada hasta lograr cumplir con los criterios establecidos al inicio del presente trabajo. La tabla 5.4., muestra un resumen de los parámetros evaluados para validar esta técnica.

**Tabla 5.4.** Resumen de los parámetros evaluados para la validación de la técnica en línea para determinar carbonatos de suelos desérticos, acoplada a un sistema de identificación, separación y cuantificación de CG-EM.

<b>Límites de aceptabilidad</b>	% Recobro $\geq 90\%$ y $CV \leq 5\%$ y un $0.98 < R < 1.0$			Sección 5.1.1.
<b>Especificidad y selectividad</b>	Se acepta			Sección 5.1.2.
<b>Linealidad</b>	Ecuación de la recta	$y=431124x$	Se acepta	Sección 5.1.3.
	R	0.991		
<b>Sensibilidad</b>	Límite de detección ( $\mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ )		27	Sección 5.1.3.
	Límite de cuantificación ( $\mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ )		35	
<b>Intervalo de trabajo</b>	27 a 2050 $\mu\text{gC}$			Sección 5.1.3.
<b>Exactitud</b>	Recobro	77.7%	No se acepta	Sección 5.1.4
	CV	7.4%	No se acepta	Sección 5.1.4

En lo que respecta a las posibles **fallas de la técnica**, las principales pérdidas de analito que explicarían el bajo recobro, son atribuidas a la parte correspondiente a la obtención y captura de  $\text{CO}_2$ , y no a deficiencias del equipo de CG-EM. La primera pérdida de carbonatos, se presentaba al momento de dopar la muestra que sirve de referencia, puesto que la preparación de disoluciones tan diluidas y la transferencia de estos volúmenes al bulbo del reactor, mostraban visibles pérdidas de analito, dando por hecho que cualquier

pérdida de volumen en este paso, por muy pequeña que parezca, representa un factor determinante en los resultados obtenidos, debido a que estamos trabajando a concentraciones en el orden de ppm. De igual forma, la adición del ácido traía consigo dichos errores de transferencia de volumen, además de la dispersión de la muestra que causaba una menor interacción de ésta con el ácido agregado.

Ahora bien, mientras la reacción se llevaba a cabo y el CO<sub>2</sub> iba siendo liberado y conducido a la trampa "U" de captura, pequeñas cantidades de vapor de agua eran capaces de pasar a través del refrigerante (-2° C), trayendo esto como consecuencia su posterior condensación dentro de la trampa "U" y su interferencia con la eficiencia del vacío, que probablemente dejaba de desplazar el CO<sub>2</sub> liberado hacia dicha trampa. Por otro lado, la presurización hecha con 109 mbar de N<sub>2</sub> una vez terminada la reacción, no puede ser del todo exacta ni tampoco definida como la más apropiada para obtener los resultados más eficientes, ya que no fue determinada bajo estrictos criterios estadísticos. Finalmente, uno de los pasos críticos que pudo haber conducido a grandes pérdidas, era el momento en que se dejaba calentar a temperatura ambiente la trampa "U", para permitir que el CO<sub>2(s)</sub> pasara a su forma gaseosa y pudiera ser introducido al sistema de análisis CG-EM, ya que las llaves de la trampa, expuestas previamente a una temperatura de aproximadamente -180 °C, sellaban con mayor dificultad que ya encontrándose a temperatura ambiente; en este punto, muchas pérdidas de gas se presentaron de manera evidente a lo largo del trabajo experimental, por lo que es muy probable que otras tantas imperceptibles, también hayan existido: el largo tiempo que involucraba tanto que se temperara como que se vaciara la porción conectora de la trampa de captura, con el sistema de inyección del CG, la exponía a tener grandes pérdidas de CO<sub>2(g)</sub> y, por lo tanto, a mostrar tanto bajos porcentajes de recuperación, como alta variabilidad en los resultados.

Controlar gases resulta de lo más complicado, pues su naturaleza altamente inestable (energía cinética y cohesión), los hace susceptibles de ser modificados bajo el efecto del más mínimo cambio en las condiciones del medio, como son la temperatura y la humedad, factores capaces de cambiar por completo los resultados experimentales hasta en un mismo día.

## 5.2. Aplicación de la técnica

Una vez conocido el porcentaje de recobro capaz de proporcionar la técnica bajo las condiciones establecidas, fue posible aplicarla para determinar cantidad de C proveniente de carbonatos en muestras de suelos desérticos, en particular, de muestras del desierto de Mojave-EE.UU., cuyas características han sido ya definidas en la sección 5.1.1.

Antes de llevar a cabo las determinaciones en las muestras problema, fue necesario realizar blancos en los que las muestras de referencia carentes de analito (obtenidas como se indica en la sección 4.3.3.1.), se analizaron bajo las condiciones previamente establecidas. El valor promedio obtenido para las muestras blanco de suelo (con  $n = 7$ ), fue de **24  $\mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$** , con un **CV del 4.9%**.

Una vez determinado el valor de C de la muestra blanco, las muestras problema fueron analizadas con el procedimiento ya descrito en la sección 4.3.2., obteniéndose un área de pico directamente proporcional a los  $\mu\text{gC}$  correspondientes al  $\text{CO}_2$  liberado procedente de los carbonatos presentes en la muestra y cuyo valor fue determinado por interpolación a partir de la curva de calibración. No obstante, el valor obtenido corresponde tan sólo al 77.7% del valor "real", debido a que la técnica no es eficiente al 100%. Por esta razón, fue necesario corregir los  $\mu\text{gC}$  obtenidos de las muestras problema, de acuerdo con la ecuación 5.3. En la tabla 5.5. pueden observarse los resultados de la determinación de C proveniente de las muestras, considerando tanto el blanco como el factor de corrección (ver anexo III).

$$C_{\text{corregida}} = (C_{\text{x muestra}} / 77.7\%) * 100\% / (g_{\text{suelo pesado)}} \quad \dots (5.3.)$$

Donde:

$C_{\text{corregida}}$  = Valor de analito ( $\mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ ), corregido al 100% de eficiencia.

$C_{\text{x muestra}}$  = Cantidad de C ( $\mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ ) obtenida directamente por interpolación a partir de la curva de calibración, después del tratamiento con la técnica.

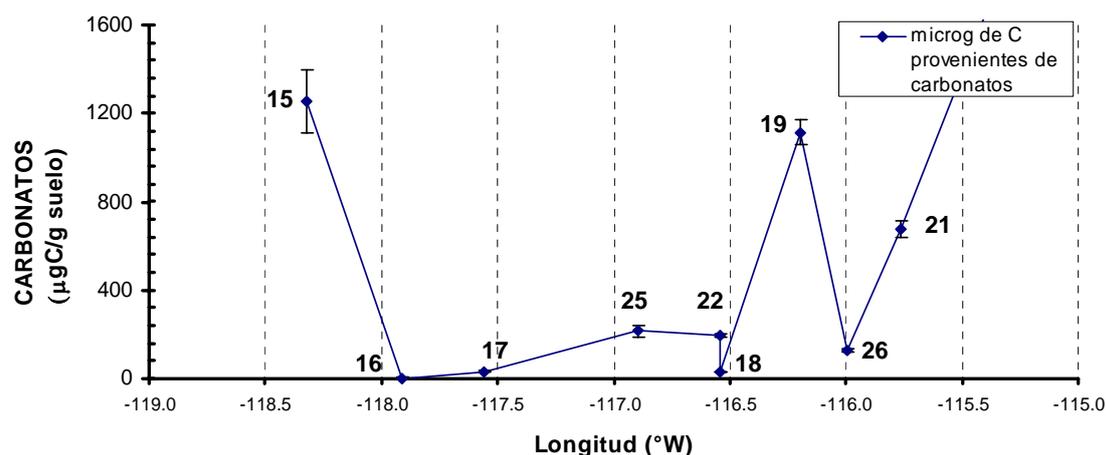
**Tabla 5.5.**  $\mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$  provenientes de carbonatos presentes en las muestras del desierto de Mojave-EE.UU., con sus respectivas correcciones.

muestra	$\mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ (curva- blanco)	$\mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ corregidos (100%)	DEST	CV
MD0307-15	974	1254	140.1	14.4
MD0307-16	3	4	1.2	45.3
MD0307-17	26	33	1.7	6.6
MD0307-18	24	31	2.9	12.0
MD0307-19	866	1114	56.6	6.5
MD0307-20	1933	2488	121.3	6.3
MD0307-21	526	677	36.8	7.0
MD0307-22	152	195	8.6	5.7
MD0307-25	166	214	25.4	15.3
MD0307-26	99	127	5.7	5.8

La tabla 5.6., presenta las muestras ordenadas de acuerdo a sus coordenadas y la Figura 5.3, muestra la gráfica respectiva en la que se aprecia cómo varía la presencia de carbonatos, a lo largo del transecto ya mencionado en el desierto de Mojave.

**Tabla 5.6.**  $\mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$  de las muestras del transecto superficial oeste-este del desierto de Mojave- EE.UU, (de -118.3245 a -115.0862° longitud °W), ordenadas conforme a las coordenadas de su procedencia.

Muestra	Longitud(°W)	Latitud(°N)	$\mu\text{g C/ g}_{\text{suelo}}$
MD0307-20	-115.0862	35.1843	2488
MD0307-21	-115.7611	35.1849	677
MD0307-26	-115.9956	35.2437	127
MD0307-19	-116.1961	35.1385	1114
MD0307-18	-116.5396	35.0261	31
MD0307-22	-116.5399	35.0262	195
MD0307-25	-116.8981	34.9432	214
MD0307-17	-117.5602	35.0417	33
MD0307-16	-117.9151	35.0221	4
MD0307-15	-118.3245	35.1234	1254

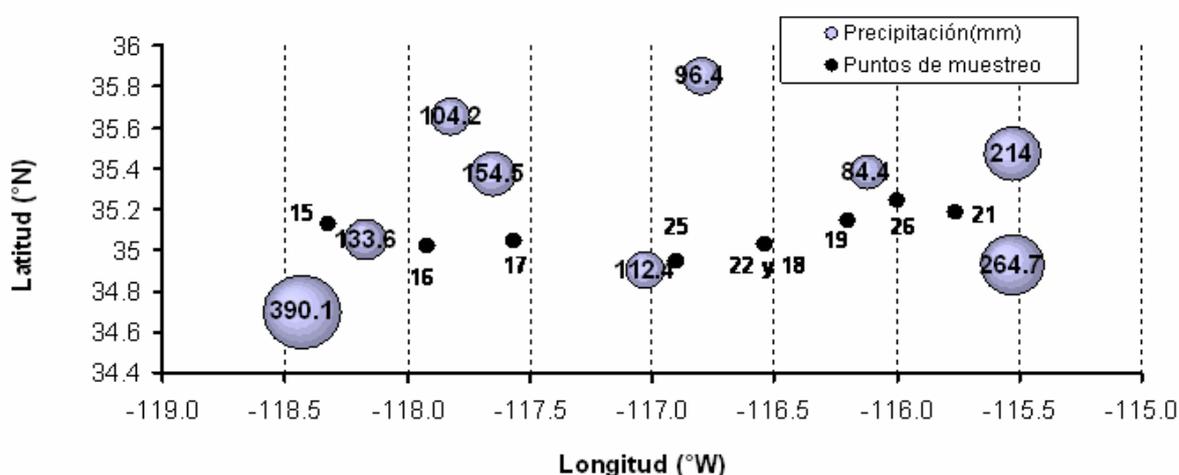


**Figura. 5.3.** Microgramos de C provenientes de carbonatos en muestras del suelo analizado. Los datos corresponden a los referidos en la tabla 5.6., sin considerar la muestra MD0307-20. Los números que se encuentran sobre cada punto, corresponden al número de muestra.

De los resultados obtenidos, se puede extraer información muy general con respecto a la abundancia de carbonatos en ciertas zonas como las correspondientes a las de las muestras **15**, **19** y **21**, en las que se aprecian los más altos contenidos de éstos. Al estudiar el comportamiento de la gráfica (Figura 5.3.), observamos claramente una gran variabilidad en el depósito de carbonatos, ya que no existe una tendencia definida de su concentración, dentro del transecto en estudio. Así, con base en los antecedentes que tenemos sobre la formación de carbonatos, podríamos suponer que las zonas más áridas del desierto, corresponden a aquéllas que contienen un mayor contenido de éstos y que, de manera similar, las zonas más húmedas corresponden a las de las muestras **16**, **17**, **18** y **26** que presentan los contenidos más bajos de carbonatos. En lo que respecta a las muestras **22** y **25**, continuando el análisis bajo el mismo contexto, éstas se encontrarían bajo condiciones ambientales de humedad media.

Si bien se ha podido llevar a cabo un análisis general de dicho transecto, esta información no es suficiente para poder caracterizar este suelo, por lo que es necesario contar con estudios adicionales que permitan confirmar nuestros análisis o interpretarlos de una forma más adecuada. De esta forma, el Dr. Rafael Navarro González, del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, aportó a esta investigación resultados de investigaciones recientes que evalúan estos mismos suelos bajo distintos puntos de vista: por una parte, existen datos

de análisis de láminas delgadas llevados a cabo por el Dr. Sergey Sedov del Instituto de Geología de la UNAM, que proporcionan información acerca del tipo de estructuras microscópicas presentes en cada una de las muestras; con estos datos se sabe, entre otras cosas, si hay carbonatos presentes en las muestras y de qué tipo son éstos. Por otra parte, se tienen datos de precipitación anual promedio en diversas estaciones meteorológicas, sobre el mismo transecto en el desierto de Mojave, determinados desde el año 1892 a 1996 (ver ANEXO IV). La gráfica derivada de tales datos, se muestra en la Figura. 5.4.



**Figura. 5.4.** Gráfica de precipitación anual promedio (1892-1996), en función de las coordenadas de un transecto oeste-este en una región del Desierto de Mojave-EE.UU. La abundancia de precipitación en una zona específica, tiene una relación directamente proporcional al área de la burbuja; los puntos negros representan las coordenadas de los puntos de muestreo, en el orden en el que se encuentran en la Figura. 5.3.

Para realizar un análisis que involucre todo el estudio, es necesario mencionar que la muestra **20** (en sombreado en la tabla 5.7.), pertenece a un suelo viejo cubierto de lava que no ha sufrido intemperismo y ha conservado sus características originales, razón por la cual no es comparable con el resto y no se consideró en la gráfica. Continuando con el análisis de la gráfica de la Figura 5.3., se observa que la muestra **15** es la que presenta un mayor contenido de carbonatos ( $1254 \mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ ), así como de precipitación (según la Figura. 5.4.); estos resultados parecen ser, de primera instancia, contradictorios con nuestra primer suposición; no obstante, los análisis de láminas delgadas, nos permiten dar una explicación a tales resultados, ya que demostraron la

presencia de carbonatos primarios en esta zona, los cuales, no pudieron haber sido formados por recristalización (como sería en caso de carbonatos secundarios que se forman en ambientes acuosos), sino por meteorización de roca madre, cuyo posterior transporte por el viento, ha conllevado a una alta acumulación de los mismos en esa zona. Otra información que sustenta este análisis, es la evidencia de un alto contenido de material orgánico que sólo confirma que las condiciones ambientales en este punto, no son tan áridas como las del resto. En lo referente a la muestra **19**, que también muestra un apreciable contenido de carbonatos ( $1114 \mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ ), ésta se encuentra en la zona de menor precipitación, lo cual coincide por completo con nuestro primer análisis y se confirma con la información microscópica que indica que pertenece a un suelo viejo que presenta una alta cantidad de carbonatos secundarios, evidencia de un ambiente pasado acuoso. La siguiente muestra que presenta una considerable cantidad de carbonatos es la **21** ( $677 \mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ ), ésta pertenece a un suelo viejo del que no se tiene una clara información de precipitación, que permita afirmar con seguridad de qué tipo de carbonatos se trata, aunque, debido a su cercanía con zonas húmedas, podría suponerse que son de tipo primario (como en la muestra 19). En cuanto a las muestras pertenecientes al transecto que va de  $-118$  a  $-116.5^\circ\text{W}$  (**16, 17, 25, 22 y 18**), se puede observar, tanto bajo contenido de carbonatos (4 a  $195 \mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ ), como una baja precipitación que se puede apreciar en la Figura. 5.4. Estas manifestaciones de altas condiciones de aridez, son confirmadas por el análisis de láminas delgadas, que indican que pertenecen a suelos viejos.

Dentro del transecto de muestreo, existe una zona de estudio muy peculiar correspondiente a la muestra **26**, en la que se presentan un considerable valor de precipitación, con un bajo contenido de carbonatos ( $127 \mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ ). Estos resultados pueden explicarse con base en un equilibrio planteado en la reacción 5.10., en el que el  $\text{CO}_2(\text{g})$  atmosférico disuelto por el agua de lluvia, conlleva a la disolución de carbonatos poco solubles como lo es la calcita, favoreciendo el desplazamiento de dicho equilibrio hacia la formación de los iones bicarbonato y calcio.



Así, con base en este análisis hecho a partir de tres diferentes estudios (incluido el nuestro), del mismo transecto superficial del desierto de Mojave-EE.UU., pudimos obtener información relevante que nos permite proponer, con todo respaldo científico, zonas específicas para ser estudiadas con más detalle y así completar la caracterización de este suelo, como es el caso de las muestras 19 y 20, las cuales, resultan de lo más atractivas para ser completamente caracterizadas, ya que ambas pertenecen a suelos viejos. En cuanto a la primera, su alto grado de aridez y de contenido de carbonatos secundarios, la convierten en un buen prospecto como análogo del suelo marciano. Con respecto a la segunda, podría también pertenecer a una zona análoga, puesto que al estar cubierta de lava, ha conservado sus características originales a través del tiempo.

La utilidad de la técnica propuesta en este trabajo es indiscutible, ya que la información que es capaz de proporcionar, es necesaria y hasta indispensable para poder completar estudios de aridez en suelos desérticos; el hecho de que fuera necesario recurrir a otra clase de estudios para completar este análisis, muestra que la eficiencia de una técnica aunque no la hace absoluta, la convierte en una pieza clave y en una herramienta requerida para la resolución de un problema.

## 6. Conclusiones

- Se llevó a cabo el diseño e implementación de una técnica analítica en línea para la determinación de carbonatos en suelos desérticos, cuya reacción de éstos compuestos con ácido liberó  $\text{CO}_2$ . Este último, se separó, identificó y cuantificó, por medio de un sistema acoplado de análisis de CG-EM.
- Las condiciones de trabajo establecidas, permitieron obtener un porcentaje de recuperación de la técnica del 77.7% con un CV del 7.4%. Aunque estos resultados no cumplen con los criterios establecidos al inicio del presente trabajo, se considera una técnica precisa y exacta que se encuentra dentro de los límites de aceptabilidad establecidos por normas de validez oficial a nivel internacional como la EC y la EPA.
- Los estudios de especificidad, selectividad, calibración y exactitud nos permitieron llevar a cabo las siguientes determinaciones: intervalo de trabajo (27 a 2050  $\mu\text{gC}$ ), linealidad (con un R de 0.991), límite de detección (27  $\mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ ), límite de cuantificación (35  $\mu\text{gC/g}_{\text{suelo}}$ ), % de recobro y precisión, parámetros que deben ser evaluados de forma indispensable durante el proceso de validación de una técnica, cuya culminación no llegó por completo a su fin, ya que no fue posible realizar estudios inter-laboratorio.
- La técnica pudo ser aplicada para analizar muestras de suelo de un transecto superficial del desierto de Mojave-EE.UU., aportando así información química cuantitativa sobre la presencia de carbonatos en este tipo de suelos.
- Con base en nuestros estudios y otras colaboraciones, fue posible realizar una caracterización más general de dicha zona, encontrando que los suelos de las muestras 19 y 20, presentan propiedades áridas interesantes que los hacen buenos prospectos como análogos de suelos marcianos.

## 7. Perspectivas

- Optimizar la técnica en línea para la determinación de carbonatos en suelos, hasta alcanzar cumplir con los criterios de aceptabilidad establecidos al inicio de este trabajo: un porcentaje de recobro mayor o igual al 90%, con un coeficiente de variación menor o igual al 5%.
- Realizar estudios inter-laboratorio con la finalidad de culminar la validación de la técnica.
- Aplicar la metodología propuesta, para la determinación de carbonatos en muestras del subsuelo del desierto de Mojave- EE.UU., así como de otros tipos de desiertos.
- Realizar adaptaciones a la técnica que permitan evitar pérdidas de CO<sub>2</sub> en lo más posible, como por ejemplo: la modificación del diseño del reactor y la posible adaptación a un sistema acoplado de análisis CG-EM portátil.
- Cambiar en el sistema acoplado de análisis, el detector EM, por uno de isótopos estables, que sea capaz de identificar no sólo el C proveniente del CO<sub>2</sub> derivado de carbonatos, sino también, la relación isotópica <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, para así deducir su origen biótico o abiótico.
- Realizar estudios de <sup>14</sup>C para determinar la edad de los carbonatos analizados por esta técnica y aportar información complementaria acerca de la procedencia de los mismos.

## 8. Referencias.

- **Barbieri**, R. y Cavalazzi, B. Astrobiological implications of microbial morphologies in cold fluid-generated carbonates. *Advances in Space Research*. **33** (2004), pp. 1262-1267.
- **Biemann**, K., *et al.* Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia Region of Mars. *Science*. **194** (1976), pp. 72-76.
- **Cabane**, M., *et al.* Did life exist on Mars? Search for organic and inorganic signatures, one of the goals for "SAM" (sample analysis at Mars). *Advances in Space Research*. **33** (2004), pp. 2240-2245.
- **Carter**, Martin R. *Soil sampling and Methods of analysis*. Lewis Publishers. USA, 1993. pp. 177-199, 737-753.
- **Castanier**, S, Le Métayer-Levrel, G. y Perthuisot, J.P. Ca - carbonates precipitation and limestone genesis - the microbiogeologist point of view, *Sediment. Geol.* **126** (1999), pp. 9-23.
- **Cotter-Howells**, J.D., Campbell, L.S., Valsami-Jones, E. y Batchelder, M. *Environmental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Land and Waste Management*. Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London, 2000, 414pp.
- **Curtis**, M. y Sa'eb, K. Atmospheric CO<sub>2</sub> Sequestration by Soil CaCO<sub>3</sub> in Jordan and New Mexico. *International Arid Lands Consortium*. Universidad de Nuevo México, 1999.
- **Deer**, W. A., Howie, R. A. y Zussman, J. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Longman Scientific & Technical, Hong Kong, 2a. Ed, 1992, 696 pp.
- **Dinwiddie**, C. L., Stamatakos, J. A., González, S. H., Grimm, R. E., McKague, H. L., Browning, L. B. y Ferrill, D. A. Selection and Characterization of Terrestrial Analogs to the Martian Crust: Field Sites in the U.S. Desert Southwest for Testing Radar Sounders. *American Geophysical Union*. Abstract #P53A-03. Spring Meeting, 2004.
- **Editorial**. Soil erosion and carbon dynamics. *Soil & tillage Research*. **81** (2005), pp. 137-142.

- **Edwards**, H. G. M., et al. FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals. *Spectrochimica acta. Part A.61* (2005), pp. 2273-2280.
- **Environmental Protection Agency (EPA)**. Ecological Effects Test Guidelines. OPPTS 850.7100 Data Reporting for Environmental Chemistry Methods. EPA 712-C-96-348, Estados Unidos, 1996.
- **EURACHEM**. *The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics*. 1<sup>st</sup> Ed. 1998.
- **European Commission (EC)**. *Residues: Guidance for generating and reporting methods of analysis in support of pre-registration data requirements for Annex II (part A, Section 4) and Annex III (part A, Section 5) of Directive 91/414*. SANCO/3029/99 rev.4, 2000.
- **Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)**. **Soils bulletin-74**. *Guidelines for quality management in soil and plant laboratories*. FAO & ISRIC. Natural Resources Management and Environment Department. Rome, 1998.
- **Feinberg**, M., et al. New advances in method validation and measurement uncertainty aimed at improving the quality of chemical data. *Anal. Bioanal Chem.* **380** (2004), pp. 502-514.
- **Goldspiel**, J. M. y Squyres, S. W. Ancient aqueous sedimentation on Mars. *Icarus*. **89** (1991), pp. 392-410.
- **González**, A. G., Herrador, M. A. y Asuero, A. G. Practical digest for evaluating the uncertainty of analytical assays from validation data according to the LGC/VAM protocol. *Talanta*, **65** (2005), pp. 1022-1030.
- **González**, A. G. y Herrador, M. A. A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *Trends in Analytical Chemistry*. **26** (3) (2007), pp. 227-238.
- **Guerra-Ramírez**, José. Tesis Doctoral. *HABITAR EL DESIERTO: Transición energética y transformación del proyecto habitacional colectivo en la ecología del desierto de Atacama, Chile*. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2003.
- **Günzler**, Helmut. *Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry*. Springer, Germany, 1996, 266 pp.

- **Handley**, A. y Edward, R. A. *Gas Chromatographic Techniques and Applications*. Sheffield. Gran Bretaña, 2001. 337 pp.
- **Huerta**, D., M. A., Geoquímica de sedimentos. Capítulo 3: Carbonatos. *Instituto de Investigaciones Oceanológicas*. Universidad Autónoma de Baja California, División de Geoquímica ambiental, <http://io.ens.uabc.mx>, 1990.
- **Kraimer**, R. A., Curtis, M. H. y Steiner, R. L. Mineralogical Distinctions of carbonates in desert soils. *Soil Science Society of America Journal*. **69** (2005), pp. 1773-1781.
- **Lindermann**, W. C., *et al.* Carbon isotope fractionation by soil bacteria during pedogenic carbonate formation. *Am. Soc. Agron. Abs.* (2002) [CD-ROM] 171744.
- **Marion**, G. M., *et al.* Spatial variability of CaCO<sub>3</sub> solubility in a Chihuahua Desert Soil. *Arid Soil Res. Rehabil.* **4** (1990), pp. 181-191.
- **McKay**, Chris P., The search for life on Mars. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **27** (1997), pp. 263-289.
- **Miller**, J. N. y Miller, J. C. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Prentice Hall. Madrid, España 4<sup>a</sup>. Ed. 2002, 296 pp.
- **Morse**, J. W., Arvidson R. S. y Lüttge A. Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *XXXX American Chemical Society*. Chemical Reviews (2007), page est. 40.
- **Mukhin**, L. M., *et al.* Experimental simulations of the photodescomposition of carbonates and sulphate on Mars. *Nature* **379** (1996), pp. 141-143.
- **NATA- Technical Note #17- Requirements for the Format and Content of Test Methods and Recommended Procedures for the Validation of Test Methods**, 1997.
- **Navarro-González**, *et al.* Mars-like soils in the Atacama Desert, Chile, and the dry limit of microbial life. *Science*. **302** (2003), pp. 1018-1021.
- **Navarro-González**, *et al.* The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results. *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA)*. **103(44)** (2006) 16089-16094.

- **Orofino**, V., Blanco, A., Blecka, M. I., Fonti, S. y Jurewicz, A. Carbonates and coated particles on Mars. *Planetary and Space Science*. **48** (2000), pp. 1341-1347.
- **Pollack**, J. B., et al. The case for a wet, warm climate on early Mars. *Icarus*. **71** (1987), pp. 203-224.
- **Pustovoytov**, K. y Riehl, S. Suitability of biogenic carbonate of *Lithospermum* fruits for <sup>14</sup>C dating. *Quaternary Research*. **65** (2006), pp. 508-518.
- **Raymond**, A., et al. *Field Trip and Workshop on the Martian Highlands and Mojave Desert Analogs - First Announcement*. Las Vegas, Nevada, y Barstow, California Octubre 20-27, 2001.
- **Schmidt**, M. A. y Reith, F. Biomediation of calcrete at the gold anomaly of the Barns prospect, Gawler Craton, South Australia, *Journal of Geochemical Exploration*. **92** (2007), pp. 13-33.
- **Stalport**, F., et al. Search for life on Mars. Physical and Chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: part 1- calcite. *Geophysical Research Letters*. **32** (2005).
- **Tarbuck**, Edward J., y Lutgens, Frederick K. *Ciencias de la Tierra, una introducción a la Geología Física*. Prentice Hall. España 6ª Ed.1999.
- **Thompson**, L.M. y Troeh, F.R. *Soils and soil fertility*. McGraw-Hill Publications in the Agricultural Sciences (USA) 4ª. Ed., New York, N.Y., (USA), 1978, 516 pp.
- **Titus**, J. H., Nowak, R. S. y Smith, S. D. Soil resource heterogeneity in the Mojave Desert. *Journal of arid environmental*. **52** (2002), pp. 269-292.
- **Wang**, Y., Jahren, A. H. y Amundson, R., Potential for <sup>14</sup>C dating of biogenic carbonate in hackberry (*Celtis*) endocarps. *Quaternary Research*. **47(3)** (1997), pp. 337-343.

## ANEXO I.

### Determinación del volumen de la línea de vacío y la trampa "U".

#### Volumen de un reactor

$P_{\text{vacío}}$ (mbar)	$T_1$ (°C)	$T_1$ (K)	$m_1$ (g)	$P_{\text{gas}}$ (mbar)	$m_2$ (g)	$m_2 - m_1$ (g)	$n(\text{mol})N_2$	$V_{\text{reactor}}$ (L)
3.6E-03	23.1	296.25	315.51	1000	317	1.49	0.053	1.311
3.5E-03	22.6	295.75	315.5	1001	317.09	1.59	0.057	1.395
3.5E-03	22.6	295.75	315.51	1000	317	1.49	0.053	1.308
3.4E-03	22.6	295.75	315.5	1001	317.06	1.56	0.056	1.369
3.4E-03	22.6	295.75	315.51	1000	317	1.49	0.053	1.308
2.6E-03	22.5	295.65	315.48	1001	316.88	1.4	0.050	1.228
3.5E-03	20.9	294.05	315.55	1000	316.99	1.44	0.051	1.257
3.5E-03	20.5	293.65	315.49	1000	316.99	1.5	0.054	1.308
<b>promedio</b>								<b>1.311</b>
<b>DEST</b>								<b>0.054</b>
<b>%CV</b>								<b>4.097</b>

$N_2, PM = 28 \text{ g/mol}$   
 $R = 83.14 \text{ L}^* \text{mbar}/\text{K}^* \text{mol}$   
 $P_{\text{vacío}} =$  Del reactor  
 $m_1 =$  Peso del reactor vacío  
 $P_{\text{gas}} =$  Presión a la que se llenó el reactor  
 $m_2 =$  Del reactor con  $N_2$   
 $m_2 - m_1 =$  Masa real de  $N_2$   
 $n N_2 = (m_2 - m_1)/28$   
 $V_{\text{reactor}} = V = nRT/P$

#### Volumen de la línea sin "conexión"

$P_{\text{vacío}}$ (mbar)	$P_{\text{exp}}$ (mbar)	$V_{\text{Total}}$ (L)	$V_{\text{Línea}}$ (L)
3.7E-03	564	2.324	1.013
3.4E-03	564	2.476	1.081
3.7E-03	564	2.320	1.012
3.6E-03	564	2.429	1.060
3.6E-03	565	2.316	1.007
2.6E-03	564	2.179	0.951
3.5E-03	564	2.229	0.972
3.5E-03	564	2.319	1.011
<b>promedio</b>			<b>1.013</b>
<b>DEST</b>			<b>0.042</b>
<b>%CV</b>			<b>4.148</b>

$P_{1L}$ (mbar)	$P_{2L+C}$ (mbar)	$V_{2L+C}$ (L)	$V_c$ (L)
1001	988	1.027	0.013
1002	989	1.027	0.013
1001	987	1.028	0.014
1001	988	1.027	0.013
1001	987	1.028	0.014
1005	992	1.027	0.013
1004	990	1.028	0.014
1001	988	1.027	0.013
1002	989	1.027	0.013
1001	988	1.027	0.013
<b>promedio</b>			<b>0.014</b>
<b>DEST</b>			<b>0.001</b>
<b>%CV</b>			<b>3.678</b>

$P_{\text{vacío}} =$  De la línea  
 $P_{\text{exp}} =$  De liberar el gas del reactor hacia la línea (línea + "conexión")  
 $V_{\text{Total}} =$  De la línea+reactor ( $V_2 = P_1 V_1 / P_2$ )  
 $V_{\text{línea}} = V_{1L} = V_{2 \text{ total}} - V_{1 \text{ reactor}}$   
 $P_{1L} =$  P de llenado de línea  
 $P_{2L+C} =$  P de expandir  $P_1$  hacia la conexión  
 $V_{2L+C} = V_{2L+C} = P_{1L} V_{1L} / P_{2L+C}$   
 $V_c =$  De la conexión ( $V_{2L+C} - V_{1L}$ )

**Volumen total (línea+"conexión") =  $V_{1L} + V_c = V_{L \text{ tot}} = 1.027 \text{ L}$**

#### Volumen de la trampa

$P_{1L}$ (mbar)	$P_{2T}$ (mbar)	$V_{2L+T}$ (L)	$V_T$ (L)
1001	961	587.4755	23.476
1001	961	587.4755	23.476
1000	961	586.8887	22.889
1001	961	587.4755	23.476
1000	961	586.8887	22.889
1000	961	586.8887	22.889
1002	962	587.4511	23.451
1001	961	587.4755	23.476
<b>promedio</b>			<b>23.252</b>
<b>DEST</b>			<b>0.301</b>
<b>%CV</b>			<b>1.296</b>

$P_{1L} =$  Presión a la que se llenó la línea  
 $P_{2T} =$  P de expansión de  $P_1$  hacia trampa (con conexión)  
 $V_{2L+T} = P_{1L} V_{L \text{ tot}} / P_{2T}$   
 $V_T = V_{\text{trampa}} = V_2 (\text{Línea+Trampa}) - V_1 (\text{Línea})$

## ANEXO II

Datos y cálculos necesarios para realizar la curva de calibración.

$P_T$ (mbar)	$P_{CO_2}$	n (mol)	CO <sub>2</sub> (g)	C (g)	C (µg)	área	área	área
1000	100	1,708E-04	7,516E-03	2,052E-03	2051,619	886541772,762	825494134,956	817340942,915
800	80	1,367E-04	6,013E-03	1,641E-03	1641,295	721751707,298	704008196,039	759236844,250
600	60	1,025E-04	4,510E-03	1,231E-03	1230,971	619948146,636	599563114,275	611574376,600
1000	40	6,833E-05	3,007E-03	8,206E-04	820,647	337535577,902	356360842,329	406318082,888
800	32	5,466E-05	2,405E-03	6,565E-04	656,518	267707541,803	273719350,869	281345439,467
600	24	4,100E-05	1,804E-03	4,924E-04	492,388	187561921,494	211956083,519	255635850,330
400	16	2,733E-05	1,203E-03	3,283E-04	328,259	114677993,760	113910609,941	121995913,844
1000	10	1,708E-05	7,516E-04	2,050E-04	204,991	107485430,389	110231616,567	117390508,363
800	8	1,367E-05	6,013E-04	1,640E-04	163,993	84247933,387	89833345,264	88829696,551
600	6	1,025E-05	4,510E-04	1,230E-04	122,995	65492634,536	66553071,037	68595573,385
400	4	6,833E-06	3,007E-04	8,200E-05	81,996	29151638,627	36103298,391	33080567,514
800	3,2	5,466E-06	2,405E-04	6,560E-05	65,597	21065528,930	21544837,822	20484269,120
600	2,4	4,100E-06	1,804E-04	4,920E-05	49,198	18541508,952	24190714,347	21301243,439

Blanco= (trampa + 109 mbar N<sub>2</sub>)

	Areas	µg de C/g
	6464662	14,9949017
	6463687	14,99264017
	7479737	17,34938672
	7389460	17,13998757
	7538761	17,48629397
	6914452	16,03819783
Prom	7041793,167	16,33356799
DEST	498627,5066	1,156575618
CV	7,080973479	1,64244E-05

promedio	DEST	CV	Prom- BCO
843125616,878	30879773,088	3,663	836083823,711
728332249,196	23022142,162	3,161	721290456,029
610361879,170	8366201,790	1,371	603320086,004
366738167,706	29023265,490	7,914	359696374,539
274257444,046	5580634,455	2,035	267215650,880
218384618,447	28160368,047	12,895	211342825,281
116861505,848	3644066,280	3,118	109819712,682
111702518,440	4175348,821	3,738	104660725,273
87636991,734	2431202,041	2,774	80595198,568
66880426,320	1287744,407	1,925	59838633,153
32778501,511	2846029,547	8,683	25736708,344
21031545,291	433641,679	2,062	13989752,124
21344488,913	2306481,162	10,806	14302695,746

El área sombreada corresponde a los datos graficados.

$CO_2, PM = 44 \text{ g/mol}$   
 $C, PM = 12,01 \text{ g/mol}$   
 $R = 83,140115 \text{ L} \cdot \text{mbar/K} \cdot \text{mol}$   
 $Vol \text{ trampa} = 0,042345 \text{ L}$   
 $P_T =$  Presión a la que se llenó el reactor  
 $P_{CO_2} =$  Presión parcial de CO<sub>2</sub>  
 $n = PV/RT$   
 $CO_2(g) = (44g/mol) \cdot n(mol)$   
 $C(g) = n \text{ CO}_2 (12.01 \text{ g C/1mol CO}_2)$

### ANEXO III

Determinación de carbonatos en muestras de un transecto superficial del desierto de Mojave- EE.UU. considerando el valor del blanco.

Blancos de la técnica							Prom	DEST	CV
Peso(g)	1.00099	1.00012	1.00172	1.00191	1.00098	1.00263			
Área	9636575	9767624	11000485	10471184	10020271	10440354			
µg C	22.35	22.66	25.52	24.29	23.24	24.22			
µgC/g muestra	22.33	22.65	25.47	24.24	23.22	24.15	23.68	1.17	4.94

Muestra MD-307-15					Prom	DEST	CV
Peso(g)	1.00088	1.00118	1.00065	1.00212			
Área	422329383	559298056	424933360	512115343			
µg C	879.82	1165.17	885.25	1066.87			
µgC/g muestra	879.05	1163.79	884.67	1064.61	998.03	140.14	14.04
µgC/g-blanco	855.37	1140.11	860.99	1040.94	974.35	140.14	14.38

Muestra MD-307-16					Prom	DEST	CV
Peso(g)	1.00361	1.00057	1.00289	1.00197			
Área	10966088	11397120	12147690	11091613			
µg C	25.44	26.44	28.18	25.73			
µgC/g muestra	25.34	26.42	28.10	25.68	26.38	1.23	4.65
µgC/g-blanco	1.67	2.74	4.42	2.00	2.71	1.23	45.32

Muestra MD-307-17				Prom	DEST	CV
Peso(g)	1.00916	1.00517	1.00413			
Área	24820107	23080613	24015264			
µg C	51.71	48.08	50.03			
µgC/g muestra	51.24	47.84	49.82	49.63	1.71	3.44
µgC/g-blanco	27.56	24.16	26.15	25.95	1.71	6.58

Muestra MD-307-18					Prom	DEST	CV
Peso(g)	1.00238	1.00467	1.00295	1.00747			
Área	23280907	24111277	20931492	23645745			
µg C	48.50	50.23	43.61	49.26			
µgC/g muestra	48.39	50.00	43.48	48.90	47.69	2.89	6.05
µgC/g-blanco	24.71	26.32	19.80	25.22	24.01	2.89	12.02

Muestra MD-307-19					Prom	DEST	CV
Peso(g)	1.00742	1.00961	1.00374	1.00011			
Área	440058079	460520765	425498099	391520839			
µg C	916.76	959.39	886.42	815.64			
µgC/g muestra	910.00	950.25	883.12	815.64	889.76	56.59	6.36
µgC/g-blanco	886.33	926.58	859.44	791.96	866.08	56.59	6.53

Muestra MD-307-20					Prom	DEST	CV
Peso(g)	1.00136	1.0053	1.00632	1.00357			
Área	973317684	985023552	859249855	955051864			
µg C	2027.68	2052.06	1790.04	1989.63			
µgC/g muestra	2024.92	2041.25	1778.80	1982.55	1956.88	121.27	6.20
µgC/g-blanco	2001.25	2017.57	1755.12	1958.87	1933.20	121.27	6.27

Muestra MD-307-21						Prom	DEST	CV
Peso(g)	1.0067	1.00249	1.00346	1.00378	1.00357			
Área	276332069	252013156	256370312	290726538	249024726			
µg C	575.67	525.01	534.09	605.66	518.78			
µgC/g muestra	571.84	523.71	532.25	603.38	516.94	549.62	36.83	6.70
µgC/g-blanco	548.16	500.03	508.57	579.70	493.26	525.94	36.83	7.00

Muestra MD-307-22					Prom	DEST	CV
Peso(g)	1.00022	1.00337	1.00209	1.00418			
Área	89407188	81660192	85813363	80700369			
µg C	186.26	170.12	178.77	168.12			
µgC/g muestra	186.22	169.55	178.40	167.42	175.40	8.64	4.93
µgC/g-blanco	162.54	145.87	154.72	143.74	151.72	8.64	5.69

Muestra MD-307-25					
Peso(g)	1.00228	1.00133	1.00399	1.00603	1.00517
Área	78588215	91402089	76871770	85843735	109857507
µg C	163.72	190.41	160.14	178.84	228.86
µgC/g muestra	163.35	190.16	159.51	177.76	227.69
µgC/g-blanco	139.67	166.48	135.83	154.08	204.01

			Prom	DEST	CV
1.00218	1.001	1.00114			
103808050	78726791	94062126			
216.26	164.01	195.96			
215.79	163.84	195.73	186.73	25.37	13.59
192.11	140.17	172.05	166.39	25.44	15.29

Muestra MD-307-26						Prom	DEST	CV
Peso(g)	1.00423	1.00109	1.00237	1.00129	1.00199			
Área	49771892	53042724	55551105	54610533	50869360			
µg C	115.45	123.03	128.85	126.67	117.99			
µgC/g muestra	114.96	122.90	128.55	126.51	117.76	122.13	5.73	4.69
µgC/g-blanco	91.28	99.22	104.87	102.83	94.08	98.46	5.73	5.82

El área sombreada corresponde a la cantidad de carbonatos corregida al 100%

## ANEXO IV

Precipitación en función de las coordenadas de un transecto oeste- este, en una región del Desierto de Mojave- EE.UU. de 1892- 1996.

Weather station	Elevation(m)	Latitude(°N)	Longitud(°W)	Longitud(°W)	Precipitación(mm)
Mountain Pass	1442	35.47	115.53	-115.53	214
Mitchell Cavern	1326	34.93	115.53	-115.53	264.7
Baker	320	35.38	116.12	-116.12	84.4
Daggett	586	35.85	116.8	-116.8	96.4
Barstow	659	34.9	117.03	-117.03	112.4
Randsburg	1088	35.37	117.65	-117.65	154.5
Inyokern	1204	35.65	117.82	-117.82	104.2
Mojave	834	35.05	118.17	-118.17	133.6
Fairmont	933	34.7	118.43	-118.43	390.1