



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**DETECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN AMBIENTES  
ANÁLOGOS MARCIANOS**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. JOSÉ ENRIQUE IÑIGUEZ PACHECO



TUTOR: Dr. Rafael Navarro González

AÑO: 2010



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.



**LIC. BALFRED SANTAELLA HINOJOSA**  
Coordinador de la Unidad de Administración del Posgrado  
**P r e s e n t e**

Me es grato informarle que el Comité Académico en su sesión del 17 de mayo del presente, autorizó al alumno **JOSE ENRIQUE IÑIGUEZ PACHECO**, con número de cuenta 504012224, presentar su examen para optar por el grado de Doctor en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "**Detección y caracterización de materia orgánica en ambientes análogos marcianos**", realizado bajo la supervisión del Dr. Rafael Navarro González.

De acuerdo a la solicitud del alumno de acogerse a lo establecido en el QUINTO Transitorio del nuevo Reglamento General de Estudios de Posgrado (9 de octubre de 2006), se autorizó que se constituya el jurado con 5 sinodales:

Presidente	Dr. Roberto Martínez	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Rogelio Gregorio Pereda Miranda	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Thomas Buhse Michelsen	UAEMorelos
Secretario	Dr. Enrique Ramón Ángeles Anguiano	FES-Cuautitlán, UNAM

**Nota:** Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cd. Universitaria, D.F. a 19 de mayo de 2010.  
**A t e n t a m e n t e.**

**DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK**  
Coordinadora del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado  
Interesado  
Expediente  
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química

## AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares (UNAM), lugar donde se realizó esta tesis, en los proyectos de investigación con el apoyo de DGAPA-UNAM (proyectos IN101903, IX120204-1, IN107107, y IN109110), CONACYT (proyectos No. V5810-F y 98466), y a los proyectos Astrobiology Science and Technology for Exploring Planets Program y Biomolecular Systems Research Program, ambos auspiciados por la NASA.

Al CONACyT por la beca de Doctorado otorgada con número de registro 190221, al COMECyT por el apoyo otorgado con número de folio 10BCD0062-I y Al programa Talentos Universitarios de la UAEMex por el apoyos brindados.

Al Laboratoire Inter-universitaire de Systèmes Atmosphériques, LISA (UMR 7583), de la Universidad de Paris-Est Cretél, UPEC, Paris, Francia. Lugar donde se realizó una estancia de investigación (Agosto-Diciembre 2008)

Al Dr. Rafael Navarro González, por su amable dirección y paciencia durante la realización del proyecto.

A los Drs. Patrice Coll y François Raulin, por recibirme tan cordialmente y ampliar mi visión acerca de lo que es la investigación.

Al Dr. Christopher P. McKay, por el apoyo brindado a este proyecto.

A mi comité tutoral Dra. Alicia Negrón y la Dra. Araceli Peña por su constante y afectuosa guía.

A los miembros del jurado, por sus invaluable consejos y atinadas correcciones realizadas a este trabajo.

Al M. en C. José de la Rosa, por toda la ayuda y consejos aportados al proyecto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Al Posgrado en Ciencias Químicas, por darme la oportunidad de continuar con mi formación profesional, especialmente a Dra. Josefina De Gyves, Josefina Tenopala, Rosa María Viñas, Mary Cruz Salazar, Ana Valeria Barrientos, Patricia Vargaz y Adriana Alvarez.

Al Laboratorio universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS), por las facilidades en la separación y purificación de minerales empleados en la tesis, en especial al Ing. Teodoro Hernández Treviño.

Al personal del Instituto de Ciencias Nucleares, en especial al departamento de computo del ICN, Antonio Ramírez, Enrique Palacios, Martín Cruz y a los Señores Salvador Valle y Salvador Ham por su invaluable apoyo y buena disposición brindada durante toda mi estancia en el instituto.

## **DEDICATORIAS**

A mi familia: Mis padres, hermanas, mis sobrinos por su gran y constante amor.

A mis siempre confiables amigos: Israel, Jeffrey, Oscar, Luis Enrique, Erick y a las Rocíos por el inmenso cariño y apoyo que me han brindado en toda ocasión.

A mis compañeros de laboratorio: Pepe, Paulina, Thania, Ezequiel, Paola, Aura, Sofía, Silvia, Antonieta, Julio y Cruz. por todas las alegrías, gran apoyo e invaluable consejos durante el desarrollo del doctorado.

A Audrey, Muriell, Fabien, Caroline, Yuan, Emmanuel, Perrin, Frederique, Carol et Marc, pour la chaleureuse amitié et grand soutien que chaque jour j'ai senti dans mon séjour à Paris.

A la Familia Medina Trinidad: en especial Lalo, Marcos, Manuel y José Luis por la generosa amistad y todos los buenos momentos.



*“Mientras tanto, nuestra concepción de la vida ha cambiado así como nuestra comprensión del planeta ha evolucionado, desde pequeños hombres verdes, a pequeñas células verdes, tal vez a algo completamente diferente a todo en la Tierra”.*

*Douglas L. Smith.*

**RESUMEN**

La presente investigación trata acerca de la búsqueda de la materia orgánica (MO) en el planeta Marte mediante el uso de metodologías térmicas acopladas a espectrometría de masas, empleando como modelos de estudio suelos terrestres que analogan en ciertas características ambientales o condiciones químicas a las esperadas en Marte. El objetivo del estudio es detectar y caracterizar la materia orgánica presente en dichas muestras y la elucidación de los procesos térmico-oxidativos inducidos por los análogos durante la termovolatilización de la materia orgánica y el de poder interpretar los resultados obtenidos por las misiones Vikingo y Fénix, que utilizaron esta metodología analítica, y proponer soluciones que puedan ser aplicadas en la próxima misión denominada *Mars Science Laboratory* programada para su lanzamiento en el otoño del 2011, ya que la misma empleará este tipo de metodologías para el análisis y procesamiento de muestras en la búsqueda de MO en la superficie de Marte.

Se caracterizaron a los suelos análogos marcianos mediante la metodología de termovolatilización/espectrometría de masas (TV/EM), la cual permitió determinar la composición química y abundancia de los compuestos liberados o producidos en función de la temperatura. Con esta información se identificó el comportamiento químico de los suelos y de la materia orgánica contenida en ellos mediante su comparación con una biblioteca de compuestos orgánicos e inorgánicos creada específicamente para esta finalidad. El comportamiento termo-oxidativo de los análogos fue estudiado, en particular en suelos ricos en hierro, ya que éstos han mostrado actuar como fuertes oxidantes durante el proceso de termovolatilización. Adicionalmente, se estudió el efecto oxidante de sales inorgánicas, en particular los percloratos, que han sido recientemente detectados en la superficie del planeta por la misión Fénix.

Del análisis de los análogos por TV/EM se determinó que la materia orgánica presente en éstos es mayoritariamente de tipo refractario, es decir estable térmicamente a alta temperatura de volatilización y de carácter aromático, que al ser analizadas se vio severamente afectada por los procesos térmico-oxidativos, los cuales limitaron considerablemente su detección y caracterización. Se encontró que la cuantificación de

óxido nítrico, como producto de la oxidación de compuestos orgánicos nitrogenados, es proporcional al contenido de nitrógeno en las muestras, por lo que puede ser utilizado como un marcador alternativo en la búsqueda de MO. Se determinó el efecto catalítico termo-oxidante que poseen ciertos minerales y sales inorgánicas, así como el artefacto térmico que inducen los silicatos y óxidos metálicos durante el paso de volatilización aromatizan a los fragmentos de naturaleza alifática a aromática. Además, se evaluó el empleo de un reductor *in situ* para contrarrestar los procesos oxidativos.

Se concluye que el efecto de matriz en los suelos análogos marcianos es importante y es capaz de eliminar rastros de materia orgánica en niveles traza, como los esperados para Marte; principalmente por radicales hidroxilo provenientes de la matriz de silicio a bajas temperaturas, y por oxígeno generado por la reducción de óxidos y sulfatos de hierro a altas temperaturas. El monitoreo de óxido nítrico a bajas temperaturas y el uso de una atmósfera reductora de hidrógeno son herramientas que pueden ser usadas para la detección de orgánicos en éstos suelos por termovolatilización/espectrometría de masas.



---

**ÍNDICE GENERAL**

<b>I</b>	<b>ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
I.1	HISTORIA	1
I.2	GENERALIDADES DE MARTE	2
I.3	HISTORIA PLANETARIA	8
I.4	COMPOSICIÓN MINERALÓGICA SUPERFICIAL	11
I.5.	MATERIA ORGÁNICA EN MARTE	17
I.5.1	MATERIA ORGÁNICA ENDÓGENA	19
I.5.2	MATERIA ORGÁNICA EXÓGENA	22
I.6	MISIONES ESPACIALES AL PLANETA MARTE	25
I.6.1	LA MISIÓN ESPACIAL VIKINGO	25
I.6.1.1	EXPERIMENTOS BIOLÓGICOS	28
I.6.1.2	EXPERIMENTO MOLECULAR	31
I.6.2	VEHÍCULOS DE EXPLORACIÓN DE MARTE (MERS)	37
I.6.3	MISIÓN FÉNIX	39
I.6.4	LA MISIÓN CURIOSO (LABORATORIO CIENTÍFICO EN MARTE, MSL)	41
I.7	ANÁLOGOS TERRESTRES DE SUELOS MARCIANOS	44
I.7.1	CLASIFICACIÓN DE ANÁLOGOS MARCIANOS	44
I.8	ANÁLISIS TÉRMICOS	49
I.8.1	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	50
I.8.2	TERMOGRAVIMETRÍA (TGA)	51
I.8.3	ANÁLISIS DE GASES EVOLUCIONADOS (EGA)	52
I.8.4	PIRÓLISIS ANALITICA	53
I.8.5	ANÁLISIS TÉRMICOS DE MATERIAL ORGÁNICO EN SUELOS	54
<b>II</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>57</b>
<b>III</b>	<b>MATERIAL Y MÉTODOS</b>	<b>58</b>
III.1	REACTIVOS	58
III.2	RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS	58
III.3	PREPARACIÓN DE MUESTRAS	59
III.4	ANÁLISIS INSTRUMENTAL	60
III.4.1	TERMOVOLATILIZACIÓN/ESPECTROMETRÍA DE MASAS (TV/EM)	60
III.4.2	TERMOCROMATOGRAFÍA DE GASES/ESPECTROMETRÍA DE MASAS (TV-CG/EM)	62
III.4.3	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	62
III.4.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS	63
III.4.5	ANÁLISIS ELEMENTALES Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	63
III.5	SÍNTESIS DE JAROSITAS	63
III.5.1	SÍNTESIS ABIÓTICA DE JAROSITAS	63
III.5.2	SÍNTESIS BIOLÓGICA DE JAROSITAS	64

---

IV	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	65
IV.1	ELABORACIÓN DE UNA LIBRERÍA DE TERMOVOLATILIZACIÓN/ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE SUSTANCIAS ORGÁNICAS, INORGÁNICAS Y BIOLÓGICAS DE INTERÉS ASTROBIOLÓGICO	65
IV.2	CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE ANÁLOGOS MARCIANOS POR TERMOVOLATILIZACIÓN/ESPECTROMETRÍA DE MASAS (TV/EM)	74
IV.3	ESTUDIO DEL EFECTO DE MATRIZ EN LA VOLATILIZACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS Y MINERALES RELEVANTES AL SUELO MARCIANO	93
IV.3.1	ESTUDIO DE LA VOLATILIZACIÓN, LA FRAGMENTACIÓN Y LA RECOMBINACIÓN DE LOS GASES PRODUCIDOS POR ANÁLISIS TÉRMICOS EN DIFERENTES SUSTRATOS RELEVANTES A LOS SUELOS MARCIANOS	94
IV.3.2	ESTUDIO DE LA COMBUSTIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA INDUCIDA POR ÓXIDOS INORGÁNICOS DURANTE LA TV/EM	110
IV.3.3	PROTECCIÓN DE LOS FRAGMENTOS ORGÁNICOS PRODUCIDOS POR ANÁLISIS TÉRMICOS MEDIANTE LA REDUCCIÓN QUÍMICA CON HIDRÓGENO	115
IV.4	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y TERMOQUÍMICA DEL SIMULANTE DE SUELO NASA MARS-1 COMO MODELO GENERAL DE LOS SUELOS MARCIANOS	119
IV.5	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y TERMOQUÍMICA DE JAROSITAS NATURALES Y SINTÉTICAS COMO MODELO DE AMBIENTES LACUSTRES MARCIANOS	125
IV.6	DETERMINACIÓN DEL ORIGEN BIÓTICO, ABIÓTICO Y DIAGENÉTICO DE JAROSITAS POR TERMOVOLATILIZACIÓN/ESPECTROMETRÍA DE MASAS	136
V	<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b>	154
VI	<b>ANEXOS</b>	157
VII	<b>REFERENCIAS</b>	174
	<b>PUBLICACIONES Y TRABAJOS EN CONFERENCIAS</b>	192

---

 ÍNDICE DE FIGURAS

I.1	COMPARACIÓN ENTRE UN MAPA ANTIGUO DE LA SUPERFICIE MARCIANA Y UNA FOTOGRAFÍA TOMADA POR EL TELESCOPIO ESPACIAL	2
I.2	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LA ORBITA DE MARTE ALREDEDOR DEL SOL	3
I.3	FOTOGRAFÍAS DE LOS CAMBIOS ESTACIONALES EN LA EXTENSIÓN DE LA CAPA DE HIELOS EN EL POLO NORTE MARCIANO	4
I.4	MAPAS ALTIMÉTRICOS DE LOS POLOS MARCIANOS	7
I.5	COMPARACIÓN DE LAS HISTORIAS EVOLUTIVAS DE MARTE Y LA TIERRA	9
I.6	FOTOGRAFÍA DE UN CRÁTER LOBULADO INDICATIVA DE LA PRESENCIA DE PERMAFROST SUB-SUPERFICIAL	10
I.7	SITOS DE AMARTIZAJE DE LAS DIFERENTES MISIONES QUE HAN EXPLORADO MARTE	12
I.8	FOTOGRAFÍAS TOMADAS POR EL OPPORTUNITY DE UNA ROCA DE ORIGEN VOLCÁNICO CON PATRONES DE SEDIMENTACIÓN ACUOSA, Y DE UNA EVAPORITA MARCIANA CON UNA ESFÉRULA DE HEMATITA	14
I.9	DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA DE METANO EN LA ATMÓSFERA MARCIANA	22
I.10	ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DE LAS SONDAS VIKINGO DONDE SE MUESTRAN LOS INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS QUE CONTENÍAN	27
I.11	ESQUEMA DEL EXPERIMENTO DE LIBERACIÓN PIROLÍTICA (PR)	29
I.12	ESQUEMA DEL EXPERIMENTO DE LIBERACIÓN DE COMPUESTOS ISOTÓPICAMENTE MARCADOS (LR)	30
I.13	ESQUEMA DEL EXPERIMENTO DE INTERCAMBIO DE GASES (Gex)	31
I.14	ESQUEMA DEL INSTRUMENTO MOLECULAR DE LAS SONDAS VIKINGO	33
I.15	ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DE LOS ROBOTS MERS DONDE SE MUESTRAN LOS INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS QUE CONTENÍAN	38
I.16	ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DE SONDA FÉNIX, DONDE SE MUESTRA LOS INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS QUE CONTENÍA	40
I.17	DIAGRAMA DE LA CONFIGURACIÓN ACTUAL DE LA MISIÓN CURIOSO, DONDE SE DESCRIBEN LOS PRINCIPALES COMPONENTES DE LA QUE SE ENCUENTRA COMPUESTA	42
I.18	DIAGRAMA DE LOS FLUJOS DE MUESTRAS GASEOSAS O SÓLIDAS A TRAVÉS DEL INSTRUMENTO Y LOS PRINCIPALES SUBSISTEMAS DEL PAQUETE SAM	43
I.19	REPRESENTACIÓN GRAFICA DE LOS PRINCIPALES PROCESOS OBSERVABLES EN CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	50
I.20	REPRESENTACIÓN GRAFICA DE UN MECANISMO DE REACCIÓN TERMOLÍTICA	56
III.1	REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL SISTEMA ACOPLADO UTILIZADO PARA ANÁLISIS DE VOLÁTILES POR METODOLOGÍAS TÉRMICAS ACOPLADAS A ESPECTROMETRÍA DE MASAS	61
IV.1	REPRESENTACIÓN TRIDIMENCIONAL DE UN TERMOGRAMA	66
IV.2	TERMOGRAMAS DE LOS DESIERTOS FRÍOS DE LA ANTÁRTICA	78
IV.3	TERMOGRAMAS DE LOS DESIERTOS TEMPLADOS	81
IV.4	TERMOGRAMAS DE LOS DESIERTOS CALIENTES	83
IV.5	TERMOGRAMAS DE LOS SUELOS TIPO MARCIANOS	86
IV.6	TERMOCROMATOGRAMAS OBTENIDOS DE LA TERMOVOLATILIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA CONTENIDA EN LA MUESTRA NASA MARS-1	89

---

IV.7	PRODUCCIÓN DE ÓXIDO NÍTRICO PRODUCIDO POR LA OXIDACIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS PRESENTE EN MATERIA ORGÁNICA TOTAL ANALIZADA POR TV/EM EN DIFERENTES ANÁLOGOS MARCIANOS.	91
IV.8	PIROGRAMAS DE MEZCLAS DE ÁCIDO ESTEÁRICO AL 1% EN DIFERENTES SUSTRATOS	97
IV.9	TERMOGRAMAS Y MAPAS DE INTENSIDAD DE LA EVOLUCIÓN DE IONES DE MEZCLAS DE ÁCIDO ESTEÁRICO AL 1% EN DIFERENTES SUSTRATOS	102
IV.10	SENSIBILIDAD DE LA TV/EM EN EL ANÁLISIS DE DOS ÁCIDOS DE BENNER	108
IV.11	TERMOGRAMAS DEL SUELO DE LA REGIÓN DE YUNGAY DEL DESIERTO DE ATACAMA, SIN Y CON PERCLORATO DE SODIO	114
IV.12	COMPARACIÓN DE LA LIBERACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS DURANTE LA TV EN CONDICIONES NEUTRAS Y REDUCTORAS	117
IV.13	ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DEL SIMULANTE DE SUELO NASA MARS-1	120
IV.14	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL SIMULANTE DE SUELO NASA MARS-1	121
IV.15	PRODUCCIÓN DE AGUA POR TV/EM PARA EL SUELO SIMULANTE MARCIANO NASA MARS-1 LIBRE DE MATERIA ORGÁNICA EN HELIO E HIDRÓGENO MOLECULAR, ASÍ COMO DE ÓXIDOS DE HIERRO PUROS	122
IV.16	TERMOGRAMAS DE LA DEGRADACIÓN DE DOS ÁCIDOS DE BENNER EN PRODUCCIÓN DE FRAGMENTOS ORGÁNICOS	124
IV.17	ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DE JAROSITA DEL VALLE DE PANOCHÉ, CALIFORNIA	126
IV.18	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL SIMULANTE DE JAROSITA DEL VALLE DE PANOCHÉ, CALIFORNIA	128
IV.19	EXPERIMENTO DE REDUCCIÓN EN LA MUESTRA DE JAROSITA LIBRE DE MATERIA ORGÁNICA DEL VALLE DE PANOCHÉ, CALIFORNIA	129
IV.20	EXPERIMENTO DE REDUCCIÓN EN LA MUESTRA DE JAROSITA LIBRE DE MATERIA ORGÁNICA DEL VALLE DE PANOCHÉ, CALIFORNIA, DOPADA CON 1% DE ÁCIDO MELLÍTICO	132
IV.21	TERMOGRAMAS RECONSTRUIDOS DE LA EVOLUCIÓN DEL FRAGMENTO DE MASA ( $m/z$ ) 18, $H_2O^+$ , EN MUESTRAS DE JAROSITAS INORGÁNICAS Y BIOLÓGICAS	139
IV.22	TERMOGRAMAS OBTENIDOS DE MUESTRAS DE JAROSITAS ABIÓTICAS	140
IV.23	TERMOGRAMAS OBTENIDOS DE MUESTRAS DE SULFATO FÉRRICO Y JAROSITAS BIÓTICAS	143
IV.24	TERMOGRAMAS RECONSTRUIDOS DE LA EVOLUCIÓN DEL FRAGMENTO DE MASA ( $m/z$ ) 18, $H_2O^+$ , EN MUESTRAS NAURALES DE JAROSITAS	144
IV.25	TERMOGRAMAS OBTENIDOS DE MUESTRAS NATURALES COLECTADAS EN DIFERENTES LOCACIONES	145
IV.26	TERMOGRAMAS OBTENIDOS DE MUESTRAS NATURALES COLECTADAS EN DIFERENTES LOCACIONES DEL RÍO TINTO, ESPAÑA	147
IV.27	TERMOGRAMAS RECONSTRUIDOS DE LA EVOLUCIÓN DEL FRAGMENTO DE MASA ( $m/z$ ) 64, $SO_2^+$ , EN MUESTRAS DE JAROSITAS INORGÁNICAS Y BIOLÓGICAS	149
IV.28	TERMOGRAMAS RECONSTRUIDOS DE LA EVOLUCIÓN DEL FRAGMENTO DE MASA ( $m/z$ ) 64, $SO_2^+$ , EN MUESTRAS NATURALES DE JAROSITAS	151
VI.1	TERMOGRAMAS OBTENIDOS DEL ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE LOS GASES EVOLUCIONADOS DE LA TERMOVOLATILIZACIÓN EN LA MUESTRA #726 DEL ACANTILADO BLUFF DE LA ANTÁRTICA	163

---

VI.2	TERMOCROMATOGRAMAS OBTENIDOS DEL ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE LOS GASES EVOLUCIONADOS DE LA TERMOVOLATILIZACIÓN EN LA MUESTRA DE LOS VALLES DE PANOCHÉ, CALIFORNIA, ESTADOS UNIDOS EN DOS REGIMENES DE CALENTAMIENTO	163
VI.3	CAMBIO DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL EN LA MUESTRA SIMULANTE DE SUELO NASA MARS-1 AL SER CALENTADA	164
VI.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS DEL SIMULANTE DE SUELO MARCIANO NASA MARS-1, A TEMPERATURAS SELECCIONADAS	164
VI.5	MICROGRAFÍAS DE LA MUESTRA SIMULANTE DE SUELO MARCIANO, NASA MARS -1 Y DE SUS PRODUCTOS AL SER TRATADA TÉRMICAMENTE	165
VI.6	MICROGRAFÍAS DE LA MUESTRA DEL VALLE DE PANOCHÉ, CALIFORNIA, ESTADOS UNIDOS Y DE SUS PRODUCTOS AL SER TRATADA A TÉRMICAMENTE	166
VI.7	TERMOGRAMAS DEL SUELO DE OTWAY MASSIF DE LA ANTÁRTICA, DONDE SE EXAMINÓ EL EFECTO DE PERCLORATO DE SODIO	167
VI.8	TERMOGRAMAS DEL SUELO DEL DESIERTO DE MOJAVE, ESTADOS UNIDOS, DONDE SE EXAMINÓ EL EFECTO DE PERCLORATO DE SODIO	168
VI.9	EXPERIMENTO DE REDUCCIÓN DE LA MUESTRA DE ÁCIDO MELLÍTICO	169
VI.10	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LA MUESTRA DE JAROSITA SINTÉTICA	170
VI.11	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LA MUESTRA DE NATROJAROSITA SINTÉTICA	170
VI.12	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LA MUESTRA DE AMONIOJAROSITA SINTÉTICA	171
VI.13	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LA MUESTRA DE LA ROCA MADRE DONDE SE ORIGINA EL RÍO TINTO, ESPAÑA. PARTE A (COMPOSICIÓN PRIMARIA)	171
VI.14	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LA MUESTRA DE LA ROCA MADRE DONDE SE ORIGINA EL RÍO TINTO, ESPAÑA. PARTE A (COMPOSICIÓN DEBIDA A JAROSITAS)	172
VI.15	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LA MUESTRA DEL VALLE DE PANOCHÉ, CALIFORNIA, ESTADOS UNIDOS	172
VI.16	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LA MUESTRA DE JAROSITA BIOLÓGICAMENTE SINTETIZADA 1 DE MICROORGANISMOS AISLADOS DEL RÍO TINTO, ESPAÑA	173
VI.17	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE LA MUESTRA DE JAROSITA BIOLÓGICAMENTE SINTETIZADA 2 DE MICROORGANISMOS AISLADOS DEL RÍO TINTO, ESPAÑA	173

---

 ÍNDICE DE TABLAS

I.1	PROPIEDADES PLANETARIAS Y ATMOSFÉRICAS DE MARTE	6
I.2	COMPOSICIÓN PORCENTUAL PROMEDIA DEL SUELO MARCIANO, MANTO Y METEORITOS SNC	13
I.3	TIPOS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS ENCONTRADOS EN LA CONTRITA CARBONACEA MURCHISON Y SUS ABUNDANCIAS	24
I.4	PRODUCTOS OXIDADOS METAESTABLES A PARTIR DE SUSTANCIAS ORGÁNICAS ENCONTRADAS EN EL METEORITO MURCHISON	25
I.5	EXPERIMENTOS E INSTRUMENTOS QUE COMPOÑÍAN A LA MISIÓN VIKINGO	27
I.6	LIMITES DE DETECCIÓN PARA LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS ESPERADOS EN LOS SUELOS MARCIANOS	32
I.7	RESULTADOS DEL EXPERIMENTO MOLECULAR REALIZADOS POR EL VIKINGO 1 EN CHRYSE PLANITIA	34
I.8	EXPLICACIONES NO BIOLÓGICAS A LOS RESULTADOS DEL VIKINGO	37
I.9	PROPIEDADES QUÍMICAS, MECÁNICAS, FÍSICAS, MAGNÉTICAS Y ORGÁNICAS DE LOS PRINCIPALES SUELOS ANÁLOGOS MARCIANOS	47
I.10	COMPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL SUELO MARCIANO OBTENIDO POR LAS MISIONES VIKINGO Y PATHFINDER CON EL SUELO SIMULANTE MARCIANO MARS-1	49
I.11	COMPILACIÓN DE PROCESOS OBSERVABLES POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	51
III.1	POSICIONAMIENTO GEOGRÁFICO DE MUESTRAS ANALIZADAS	59
IV.1	COMPENDIO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y BIOLÓGICOS ANALIZADOS POR TV/EM	69
IV.2	COMPENDIO DE COMPUESTOS INORGÁNICOS ANALIZADOS POR TV/EM	72
IV.3	POSIBLE ASIGNACIÓN DE FRAGMENTOS ASOCIADOS A LOS IONES DETECTADOS POR TV/EM EN ANÁLOGOS MARCIANOS	75
IV.4	COMPOSICIÓN MINERAL DE LAS MUESTRAS DE JAROSITAS DETERMINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS	138
VI.1	DATOS DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA) PARA MINERALES SELECCIONADOS	157
VI.2	ANÁLISIS CALORIMÉTRICO PARA MINERALES SELECCIONADOS	159
VI.3	DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE RMN DE $^1\text{H}$ Y IRTF, PARA LOS SUELOS ANÁLOGOS MARCIANOS	161

## ABREVIATURAS

‰	Partes por mil.
a	Año.
Å	Ångström, unidad de longitud ( $1 \times 10^{-10}$ m).
AE	Ácido esteárico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ .
AM	Ácido mellítico $\text{C}_6(\text{COOH})_6$ .
atm	Atmósferas, unidad de presión (1 Bar).
CG/EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
Ci	Curio, unidad de radioactividad $1\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10}$ decaimientos·s <sup>-1</sup> o becquerels (Bq).
cm	Centímetro.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido, por sus siglas en inglés.
EDAX	Análisis de espectroscopia de energía dispersada de rayos X.
EGA	Análisis de gases evolucionados, por sus siglas en inglés.
EPAX	Espectrómetro de rayos X de partícula alfa.
ESA	Agencia espacial europea.
eV	Electronvoltio, unidad de energía equivalente a $1.60217653 \times 10^{-19}$ Joule.
FRX	Fluorescencia de rayos X.
g	Gramo.
Ga	Giga años ( $10^9$ años).
h	Hora.
IRFT	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.
K	Kelvin, unidad de temperatura.
kg	Kilogramo.
kPa	Kilo Pascales ( $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ )
kV	Kilovoltio.
M	Molar, unidad de concentración (mol·l).
<i>m/z</i>	Relación masa/carga (uma·coulomb <sup>-1</sup> ).
mA	Miliamperes.
mBar	Milibars ( $1 \times 10^{-3}$ Bars)
MEB	Microscopía electronica de barrido, por sus siglas.
MER	Vehiculos de exploración robótica.
MGS	Mars Global Surveyor
min	Minuto.
MO	Materia orgánica.
MOT	Materia orgánica total.
MSL	Laboratorio científico en Marte, por sus siglas en inglés.
NASA	Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio, por sus siglas en inglés.
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos por sus siglas en inglés.
NO	Óxido nítrico o óxido de nitrógeno.
nT	Nano Tesla, unidad de flujo magnético ( $1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$ ).
PAH	Hidrocarburo aromático policíclico, por sus siglas en inglés.
Pir	Pirólisis.

ppb	Partes por millardo o billón en el sistema ingles.
ppbv	Partes por millardo (o billón en el sistema ingles) en volumen.
ppm	Partes por millón.
RMN	Resonancia magnetica nuclear
s	Segundo.
SAM	Análisis de muestras en Marte, por sus siglas en inglés. Paquete de instrumentos químicos parte de la misión MSL.
SNC	Siglas de un conjunto de meteoritos marcianos con nombres Shergotty, Nakhla y Chassigny.
TEGA	Análisis de gases evolucionados térmicamente.
TGA	Análisis termogravimétrico.
TV	Termovolatilización.
TV/EM	Termovolatilización acoplada a espectrometría de masas.
UA	Unidad Astronómica, distancia media entre la Tierra y el Sol (149,597,870 km).
uma	Unidad de masa atómica.
$\delta^{13}\text{C}$	Delta carbono 13, medición de la proporción $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ reportadas en %.



## I. ANTECEDENTES

### I.1. HISTORIA

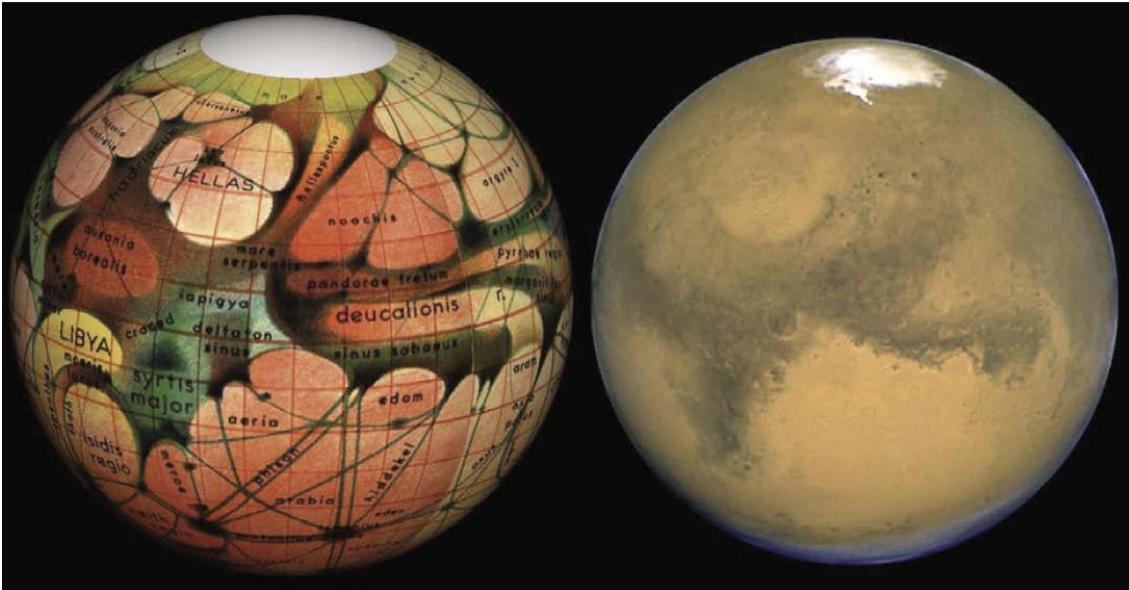
El planeta Marte fue llamado así por los romanos en atribución a su dios de la guerra debido a su color rojo, rojo sangre. Esta característica posteriormente ha sido interpretada como indicación de oxidación, por lo que se pensó que era rico en óxidos de hierro, óxidos producto de la presencia de agua líquida, la cual podría albergar vida, por lo que paso de ser el planeta de la muerte a un planeta con vida.

Observaciones posteriores realizadas ya con telescopios confirmaron las antiguas creencias. Se observó que Marte presentaba desarrollo estacional de sus capas polares, la presencia y el posicionamiento de estas indicaban una oblicuidad similar al terrestre: por lo que se dedujo que Marte poseía cambios climáticos estacionales, en similitud a los de la Tierra. Por otro lado, las grandes superficies color marrón (Figura I.1) que se observan en su superficie que evolucionan periódicamente, a un ritmo estacional, constituyeron evidencia que soportaba la hipótesis de que Marte debió sustentar organismos vivos, y que la variación del color de la superficie suponía el crecimiento y el desvanecimiento de la vegetación entre primavera hasta otoño.

Las primeras imágenes espaciales fueron adquiridas por la nave espacial *Mariner 4*, en 1975, y posteriormente por los *Mariners 6 y 7*, hasta 1972, cambiaron bruscamente la percepción del planeta, mostrándolo como un desierto con una superficie desprovista de agua líquida. Sin embargo, estas mismas revelaron un conjunto de características que indicaban que Marte en el pasado fue un planeta volcánicamente activo y con agua líquida [*Klein et al., 1976, Mckay y Stroker 1989*].

Es aquí donde Marte ocupa un papel único en la planetología. Marte es lo suficientemente masivo para haber presentado una actividad interna importante, pero es lo suficientemente pequeño que debió haber alcanzado su muerte geológica, después de llevar los principales pasos de la evolución planetaria, sin “reinicios globales” los cuales hubieran borrado huellas del pasado, como ha ocurrido en la Tierra, que es 9 veces más

masiva. Es por esto que en la superficie de Marte todavía se pueden distinguir los remanentes de la formación de cráteres, así como la intensa actividad volcánica en la forma de estructuras espectaculares, como son los volcanes gigantes en Tharsis Mons, los grandes cañones (ejemplo, Valles Marineris) y las redes fluviales. En resumen, como resultado de su masa Marte tiene el potencial de realizar la mayoría de pasos de la evolución planetaria [Bibring, 1999].



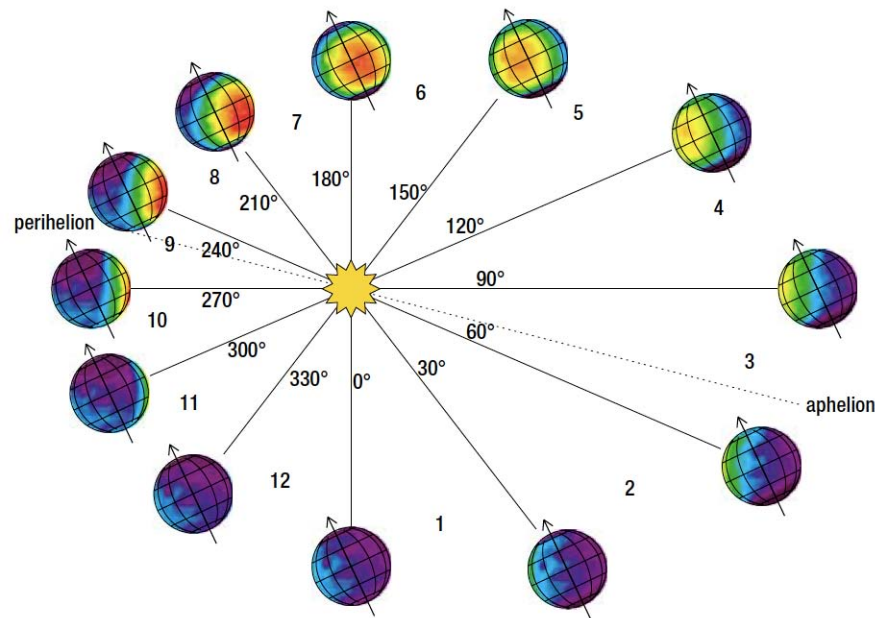
*Figura 1.1. Comparación entre un mapa antiguo de la superficie Marciana y una fotografía tomada por el Telescopio Espacial. El mapa de la izquierda fue preparado originalmente por Eugene Antoniadi (1870-1944), y fue rediseñado por Lowell Hess para el libro “exploración de Marte” de 1956, por Roy A. Gallant. Tomado de Smith et al., 1999.*

## **I.2. GENERALIDADES DE MARTE**

Marte orbita alrededor del Sol en un plano muy cercano a una elíptica ( $1.5^\circ$  de inclinación) con una distancia al sol de  $a=1.524\text{UA}$  y un periodo sideral de 687 días terrestres. Su periodo sinódico (tiempo de separación de dos configuraciones idénticas del sistema Sol-Tierra-Marte) es de 780 días, lo cual ofrece oportunidades de lanzamiento de misiones a Marte cada 26 meses.

La órbita de Marte posee una excentricidad grande:  $e=0.0934$ . La distancia heliocéntrica varía aproximadamente un 20% entre el periapsis ( $d_p=a(1-e)$ ) y la apoapsis

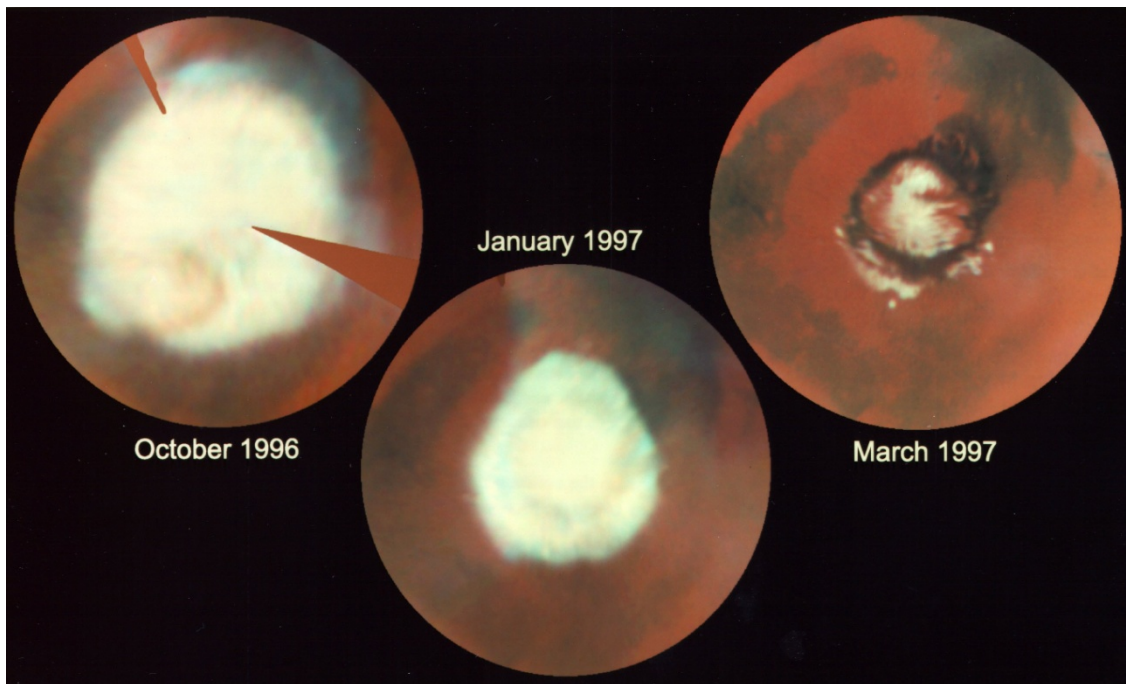
( $d_a=a(1+e)$ ), por lo que se produce variaciones del 40% en la entrada de la energía solar. La periapsis se alcanza pocas semanas después del solsticio de invierno septentrional (la periapsis ocurre a la longitud solar  $L_S = 251^\circ$ , mientras que el solsticio es a  $270^\circ$ ), y la apoapsis ocurre a  $L_S = 71^\circ$ , después del solsticio de verano ( $L_S = 90^\circ$ ). Marte rota alrededor de una inclinación axial de  $25.2^\circ$  oblicuamente, aproximando al de la Tierra ( $23.45^\circ$ ), la oblicuidad es el ángulo entre el ecuador del planeta y su plano orbital (Figura I.2). En el caso de Marte, el plano orbital no coincide estrictamente con el de la Tierra (eclíptica), por lo que el ángulo entre el plano orbital marciano y la elíptica es de  $23.98^\circ$ . Esta rotación define el día marciano; el día sideral dura 24.62 h (24 h 37 min y 22 s), mientras que el promedio del día solar, o sol, si se considera el periodo orbital, dura 24.66h (24h, 39 min, y 35 s). Consecuentemente, el año marciano corresponde a 668.6 soles [Albee, 2000]. Con estas propiedades orbitales, las cuatro estaciones marcianas tiene diferentes duraciones: 198, 184, 147, 158 días terrestres para la primavera, verano, otoño e invierno septentrional, respectivamente.



**Figura I.2.** Diagrama esquemático de la órbita de Marte alrededor del Sol. Tomado de Lewis, 2003.

Estos parámetros junto con a una tenue presión atmosférica superficial ( $<9.8$  mbar), compuesta principalmente por  $\text{CO}_2$ , resulta en una meteorología y climatología particular para el Marte actual, un efecto importante es el cambio estacional de  $\text{CO}_2$  y, de menor

manera, el H<sub>2</sub>O entre la atmósfera y las capas polares, mediante este proceso se intercambia el 25% de la atmósfera. La superficie está cubierta de escarcha, de composición enteramente gobernada por el equilibrio termodinámico local. En el verano local, ninguno de los hielos polares se sublima completamente; las unidades de hielo residuales poseen un albedo alto, donde su composición y extensión de estos difieren significativamente entre el norte y el sur (por ejemplo, Figura I.3). La capa de hielo residual del norte es más grande y predominantemente constituida por agua, mientras que la del sur es una delgada capa constituida principalmente de dióxido de carbono sobre un grueso y perene reservorio de agua, mezclado con polvo que recientemente han sido identificados por el instrumento OMEGA a bordo de la misión *Mars Express* de la agencia espacial europea (ESA, por sus siglas en inglés) [Bibring, 2005].



**Figura I.3.** Fotografías de los cambios estacionales en la extensión de la capa de hielos en el polo norte Marciano. Tomado de <http://www.nasaimages.org>

La masa de Marte,  $6.42 \times 10^{23}$  kg, representa al 0.107% de la Tierra, ver tabla I.1, con un radio medio de 3390 km, su densidad promedio es de  $\sim 3.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , menor al de la Tierra (5.52); esto infiere que probablemente el contenido de hierro en Marte es significativamente menor al de la Tierra, junto con un alto contenido de hierro en sus capas externas, puede implicar que Marte posee un núcleo rico en hierro mucho más

pequeño. La ausencia de un campo magnético global en Marte actual (La intensidad del campo magnético ecuatorial es  $<1$  nT, si es comparada con el valor terrestre de 30,000 nT) lo que indica que, un núcleo líquido rico en hierro, si es que existe, no es capaz de mantener un efecto dinamo significativo por su propio movimiento convectivo. Esto probablemente fue diferente en el pasado, ya que se han localizado superficies magnéticas que poseen intensidades hasta 100 nT, remanentes de la actividad magnética pasada recientemente detectadas por la misión *Mars Global Surveyor* (MGS, por sus siglas en inglés), en los terrenos más antiguos del planeta [Bibring, 2005]. El área que comprende su superficie es similar al continental terrestre, la fuerza de gravedad en su superficie es solamente el 38% al de la Tierra [Albee, 2000].

La atmósfera marciana está compuesta de dióxido de carbono (95.3%), con pequeñas cantidades de nitrógeno (2.7%), argón (1.6%) y oxígeno (0.13%); con trazas de agua. La presión atmosférica ( $\sim 7$  mbars) es menor del 1% que en la Tierra y varía cerca del 25%, con una capacidad calorífica baja, por lo que la temperatura superficial varía aproximadamente entre:  $+27^{\circ}\text{C}$  a  $-133^{\circ}\text{C}$  (Tabla I.1). En los veranos típicos a latitudes medias se encuentran entre los 230 K ( $-43^{\circ}\text{C}$ ) durante el día y 180 K ( $-93^{\circ}\text{C}$ ) durante la noche. Asombrosamente, esta delgada atmósfera posee una circulación y dinámica complejas con una variedad amplia de fenómenos climáticos como: circulación atmosférica, nubes altas de hielo, neblinas bajas, heladas y tormentas de polvo masivas [Lewis, 2003], por lo que la forma líquida del agua es inestable en la superficie.

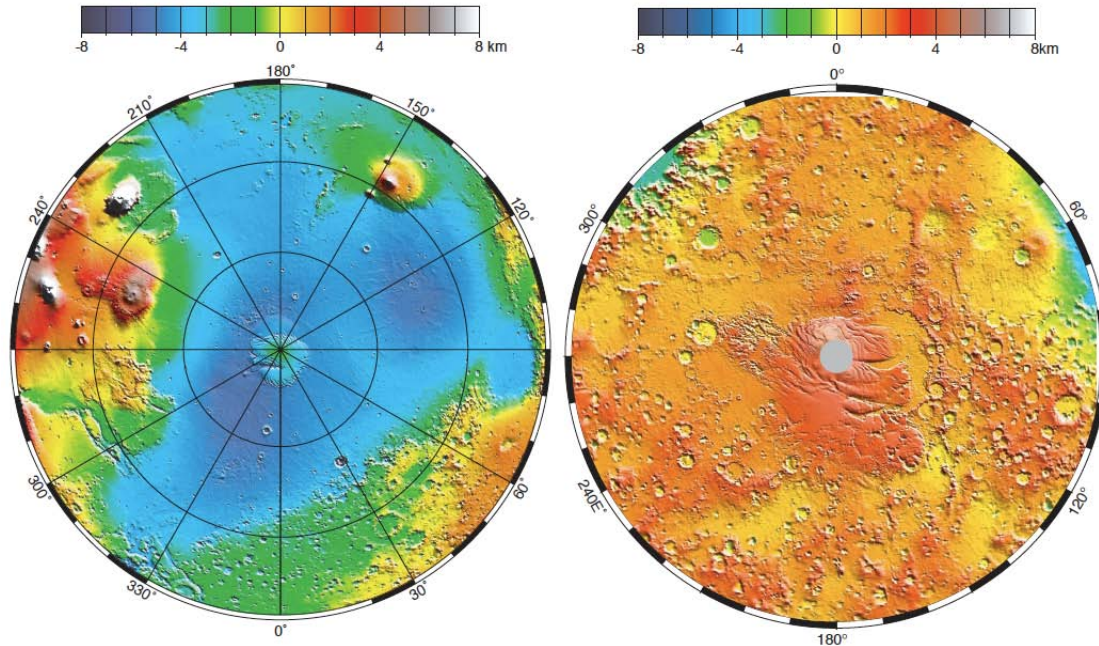
De mediciones más precisas realizadas hasta la fecha indican que el  $\text{CO}_2$  es el principal constituyente atmosférico (95.3%) que puede variar de 6 a 10 mbars dependiendo de la temporada solamente: Durante el invierno una gran parte del  $\text{CO}_2$  se precipita como hielo, por lo que las capas polares de hielo se extienden por zonas enormes, produciendo las variaciones en la presión atmosférica, originando vientos violentos y tormentas que transportan arena a través de grandes distancias, como lo demuestran las estructuras superficiales (dunas), similares a las que se observan comúnmente en los desierto terrestres.

**Tabla I.1.** Propiedades planetarias y atmosféricas de Marte. Tomadas de Lewis, 2004.

PROPIEDAD	VALOR
Masa (kg)	$6.42 \times 10^{23}$
Cifras masa (Tierra = 1)	0.107
Radio ecuatorial (km)	$3.39 \times 10^3$
Radio ecuatorial (Tierra = 1)	$5.32 \times 10^{01}$
Densidad media ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	3.94
Distancia media al sol (km)	$2.27 \times 10^8$
Distancia media al sol (Tierra = 1)	1.52
Período de rotación (horas)	24.62
Período de rotación (días)	1.02
Período orbital (días)	$6.86 \times 10^2$
Velocidad orbital media ( $\text{km}\cdot\text{seg}^{-1}$ )	24.13
Excentricidad orbital	$9.3 \times 10^{-2}$
Inclinación del eje (grados)	25.19
Inclinación orbital (grados)	1.85
Gravedad de superficie en Ecuador ( $\text{m}\cdot\text{seg}^{-2}$ )	3.72
Albedo geométrico	0.15
Temperatura mínima en la superficie ( $^{\circ}\text{C}$ )	-140
Temperatura promedio en la superficie ( $^{\circ}\text{C}$ )	-63
Temperatura máxima en la superficie ( $^{\circ}\text{C}$ )	20
Presión atmosférica (bars)	$7 \times 10^{-3}$
COMPOSICIÓN PORCENTUAL ATMOSFÉRICA	
Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )	95.32
Nitrógeno ( $\text{N}_2$ )	2.70
Argón (Ar)	1.60
Oxígeno ( $\text{O}_2$ )	0.13
Monóxido de carbono (CO)	0.07
Vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0.03
Neón (Ne)	$2.5 \times 10^{-4}$
Kriptón (Kr)	$3 \times 10^{-5}$
Xenón (Xe)	$8 \times 10^{-6}$
Ozono ( $\text{O}_3$ )	$3 \times 10^{-6}$

Dadas las condiciones atmosféricas y la temperatura superficial en Marte, el agua líquida no puede existir en la superficie; sin embargo, el hielo de agua puede existir durante todo el año o gran parte de él a una cierta profundidad dentro del sedimento marciano en gran parte del planeta [Albee, 2000]. Las dos reservas conocidas de agua son la atmósfera y las capas polares; ambas en conjunto contienen al equivalente global de agua de ~30 metros de profundidad. La atmósfera contiene  $10^4$  veces menos agua que en el sedimento, que al carecer de la capa protectora de ozono pudo fungir como la fuente de compuestos oxidantes detectados en los primeros centímetros del suelo marciano por las sondas Vikingo [Weiss, 2000].

Periódicamente, Marte tiene tormentas de polvo que envuelven al planeta; comienzan típicamente en la primavera austral, donde las dunas, los arenales y las rocas talladas por el viento son evidencia de actividad eólica. La circulación y la dinámica total de la atmósfera marciana muestran semejanzas y diferencias con las observadas en la Tierra, la cuales son dominadas por los ciclos estacionales y climáticos de los ciclos de dióxido de carbono, agua y polvo.



**Figura I.4.** Mapas altimétricos de los polos marcianos, a la izquierda, la proyección de Lambert de área-semejante a la proyección del polo al ecuador del hemisferio norte terrestre, la cuenca Utopia es la depresión circular, en azul claro, en la parte superior derecha. A la derecha, la proyección estereográfica polar de la topografía en el hemisferio sur de la latitud 55°S hasta al polo. Tomado de Smith et al., 1999.

Marte puede ser dividido aproximadamente en el ecuador en dos terrenos muy diferentes, el hemisferio sur es un terreno antiguo, semejante a la Luna, con muchos cráteres, el cual preserva el registro de 4.6 a 3.9 millones de años, cuando los planetas terrestres fueron bombardeados fuertemente por asteroides y cometas, (Figura I.4 derecha). Mientras que las llanuras del hemisferio norte, de menor edad y tierras bajas contienen abundante evidencia de actividad volcánica y erosional reciente, (Figura I.4 izquierda) [Smith et al., 1999].

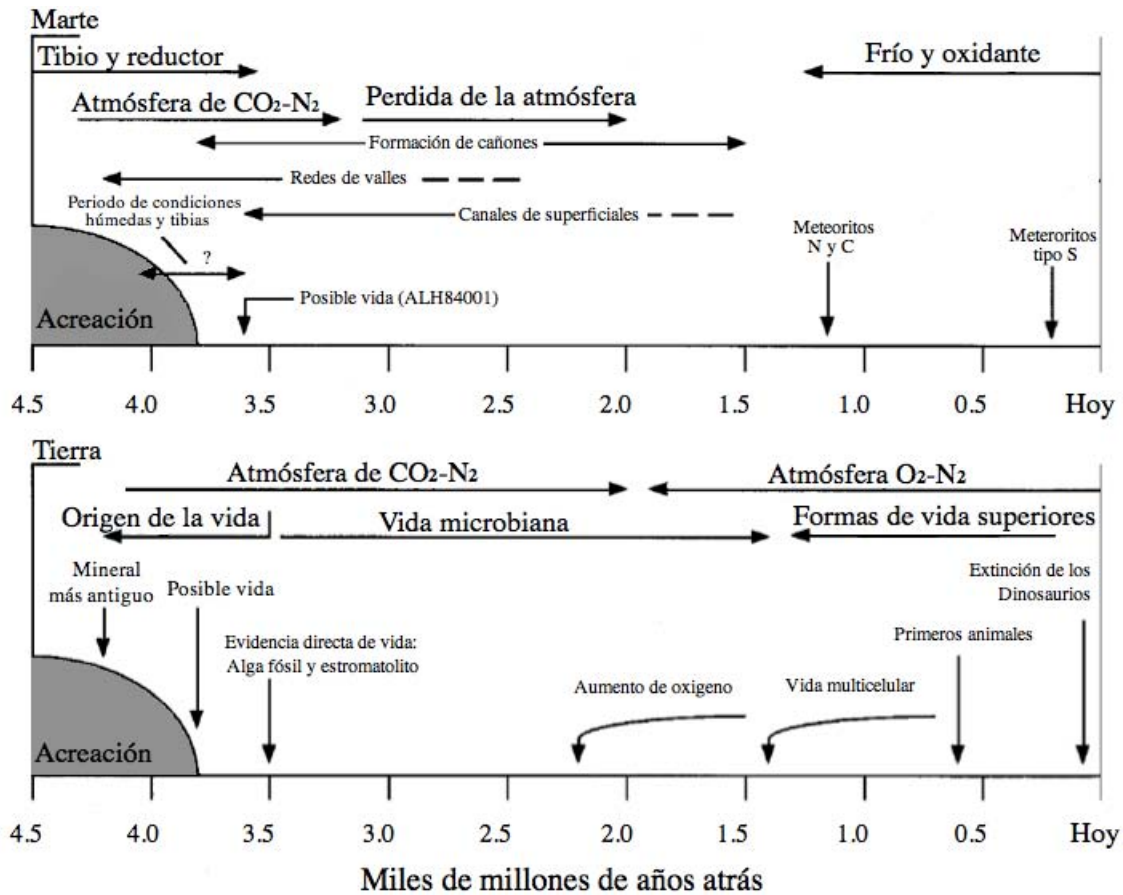
### I.3. HISTORIA PLANETARIA

Las historias planetarias de Marte y la Tierra claramente muestra similitudes; han ocupado posiciones similares en términos de distancia solar, historia de condensación y acreción de material proveniente de la nebulosa presolar [Moroz y Mukhin, 1978], por lo que las características de la superficie en ambos planetas debieron ser muy similares durante sus estados juveniles, por lo que Marte pudo estar cubierto por abundante agua y con condiciones superficiales similares a las que poseía la Tierra primigenia durante las primeras etapas de su historia [Carr y Wänke, 1992 y Summons, 1996].

Estas aseveraciones parecen ser apoyadas con las observaciones geológicas colectadas por orbitadores marcianos, las que apuntan a la presencia de agua líquida estable en algún momento en el planeta, atestiguando sobre la presencia de una atmósfera más densa capaz de mantener el agua líquida en manera estable en la superficie. A pesar de la interpretación de los resultados de los Vikingo sobre la ausencia de materia orgánica en el suelo, la evolución química conducente a la generación de moléculas orgánicas simples pudo ser posible en Marte primitivo [Brack, 1997].

El hecho de que haya existido agua líquida en la superficie del planeta demuestra que el clima ha evolucionado drásticamente desde entonces. Una de las hipótesis planteadas considera que las estructuras fluviales observadas en la superficie del planeta sugieren que Marte en el pasado fue cálido y húmedo, lo cual implicaría que la atmósfera marciana era lo suficientemente densa para que el agua se encontrara en su forma líquida. En este escenario debieron de haber existido reservas de agua líquida que duraron lo suficiente para eventualmente procesar la mayoría de CO<sub>2</sub> atmosférico en forma de carbonatos, acumulándolo en los fondos acuosos (Figura I.5) [Bibring, 1999].





**Figura 1.5.** Comparación de las historias evolutivas de Marte y la Tierra. Adaptado de McKay, 1997.

Entonces se podría proponer que Marte tuvo una intensa fase de actividad interna y superficial, desarrollando y manteniendo una atmósfera densa. Esta fase pudo ocurrir luego de que el bombardeo pesado disminuyera, permitiendo que los complejos procesos fisicoquímicos se desarrollarán, en el momento de que el calor liberado por el decaimiento radioactivo de los radioisótopos inestables tuviera su máximo, es decir varios cientos de millones de años después de la formación planetaria. Las estructuras fluviales pudieron ser producto de este proceso, preferentemente observadas en los terrenos antiguos del hemisferio sur, los cuales conservan el registro del periodo temprano del planeta, contemporáneos a la aparición de los primeros organismos vivos terrestres.

En Marte, la atmósfera siguió una lenta disminución paralelamente con la disminución

de la actividad interna, proceso que rige el reciclaje atmosférico. Las especies gaseosas fueron progresivamente retenidas en su forma sólida, llevando a la presente carencia de las mismas.

En cuanto al agua existen fuertes indicios de depósitos subterráneos de hielos ricos en agua, el más importante viene de la estructura de algunos cráteres de impacto, que en lugar de estar rodeado de líneas radiales de eyección brillantes, como en la luna, hechos de polvo fino producido por el impacto. Mientras que muchos de los cráteres marcianos presentan bordes lobulares, cual si estuviesen contruidos de lodo solidificado (Figura I.6). El impacto pudo alcanzar a los suelos subsuperficiales perennemente congelados (permafrost), calentándolos hasta convertir el agua a su fase líquida antes de ser expulsados. Sin embargo es muy difícil de evaluar la cantidad de agua atrapada de esta forma con base a estas observaciones [Bibring, 1999 y Byrne et al., 2009].



**Figura I.6.** Fotografías de cráteres lobulados indicativos de la presencia de agua subsuperficial, responsable de la expulsión de material tipo lodo. A la izquierda tomada por uno de los orbitadores Vikingo. Tomada de Bibring, 1999. A la derecha fotografía a color tomada por el instrumento HiRISE a bordo del Mars Reconnaissance Orbiter, donde se observa la proyección de hielo de agua. Tomada de Byrne et al., 2009.

Los meteoritos SNC (Shergotty, Nakhla y Chassigny, por sus siglas) han aportado mucha información de como eran las condiciones medio ambientales, vistas desde un punto geológico en el momento en que estos fragmentos de roca fueron desprendidos del Marte. Se pueden agrupar en 3 grandes familias, de acuerdo a su edad de cristalización [ver revisión de McSween, de 1994, y Treiman et al., 2000].

La familia más joven esta compuesta de rocas basálticas dominadas por dos mezclas de piroxeno (con Shergotty ~180 Ma de edad, y otras de 300 y 420 Ma de edad); una más antigua está dominada por clinopiroxenos ricos en calcio y olivino, con bajas concentraciones de Al (con Chassigny y Nakhla, aproximadamente, de 1.3 Ga de edad). El meteorito ALH84001 es rico en ortopiroxenos, es mucho más antiguo (~4.5 Ga), su composición es similar a la de las rocas marcianas analizadas *in situ*.

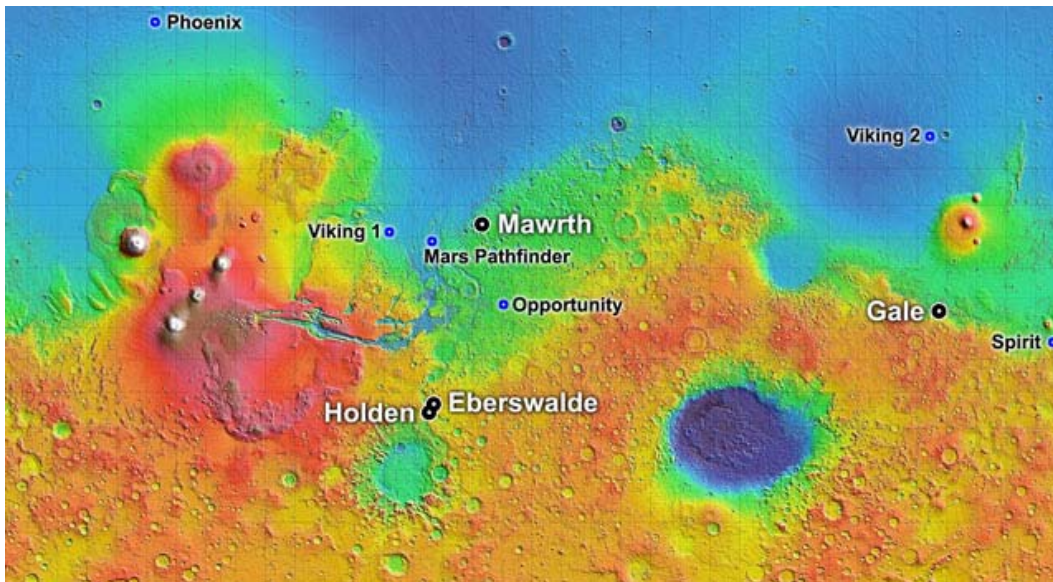
Todos los meteoritos SNC son mucho más ricos en hierro que la corteza terrestre, lo que refleja probablemente un mayor contenido de óxido ferroso del manto marciano (Figura I.4). Sin embargo, en contraste con las rocas analizadas por el *Pathfinder*, los SNCs son todos pobres en Al, por lo que se considera que provienen de una región empobrecida en aluminio. La presencia de carbonatos en los meteoritos SNCs podría sugerir que esos minerales fueron formados en áreas restringidas de sumideros de CO<sub>2</sub> durante la corteza temprana. Alternativamente, los carbonatos y otras sales podrían haberse formado en las zonas restringidas, donde la temperatura era lo suficientemente alta como para mantener agua líquida en o cerca de la superficie (fuentes hidrotermales) [Bibring y Erard, 2001].

Si en el pasado cerca de cuatro mil millones de años o incluso antes, las condiciones ambientales de la Tierra y Marte no fueron tan diferentes [Ori, 1999] es posible que las reacciones químicas espontáneas que causaron la aparición de los primeros seres vivos en la Tierra, también haya ocurrido en Marte, antes de la desaparición del agua líquida en dicho planeta [Mckay y Stroker, 1989 y Cabane et al., 2001].

#### **1.4. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA SUPERFICIAL**

La geología de Marte muestra una clara diferencia en la topología entre los antiguos territorios del sur, llenos de cráteres, y los territorios nuevos y bajos del norte, como se puede observar en las figuras I.4 y I.7. Esta dicotomía ha llevado a la especulación de que una gran parte del planeta alguna vez estuvo cubierto por un océano [Head III et al.,

1999] que por algún evento catastrófico se fue eventualmente desecado. Los indicadores geoquímicos del periodo acuoso en el pasado de Marte pudieron ser preservados en forma de evaporitas ricas en sales, resultantes de la presencia y permanencia de cuerpos de agua durante la alteración geoquímica de las rocas superficiales y el sucesivo transporte de las especies iónicas solubles [Chevrier y Mathé, 2007].



**Figura I.7.** Sitos de amartizaje de las diferentes misiones terrestres que han explorado Marte. Imagen topográfica en colores falsos de la superficie marciana, obtenida por MOLA (Mars Orbiter Laser Altimeter) a bordo del Mars Global Surveyor y las posibles locaciones donde llegará la misión Laboratorio Científico en Marte, MSL (en negro). Tomada de <http://marsprogram.jpl.nasa.gov>.

Los primeros análisis geológicos en la superficie de Marte fueron realizados por la misión Vikingo, los cuales aportaron la composición elemental con gran precisión en elementos de  $Z > 10$  mediante fluorescencia de rayos X (FRX), en ambos sitios de amartizaje de las sondas Vikingo, las cuales se encontraban separadas aproximadamente 65,000 Km entre ellas [Bibring, 2001] (Figura I.6). Esta composición junto con la obtenida de los meteoritos marcianos recuperados en la Tierra, eran las únicas muestras de superficie marciana analizadas hasta antes de la misión *Pathfinder* (1998),

Los resultados fueron interpretados como un indicativo de una mezcla de arcillas-esmécticas ricas en hierro y sulfato de magnesio, donde el contenido de hierro es de alrededor del 15%. Por otro lado, se esperaba que la presencia de carbonatos fuera

abundante en el suelo de Marte, sin embargo, los carbonatos pudieron ser fácilmente destruidos por la radiación UV y los aerosoles ácidos provenientes de la vulcanismo [Kerr, 2004].

La misión *Pathfinder* contaba con un espectrómetro de rayos X de protón alfa (EPARX, por sus siglas en inglés) que a diferencia del FRX de los Vikingos el EPARX trabajaba en tres modalidades de interacción con la materia, con ello se logró cuantificar todos los elementos a excepción del hidrógeno y helio, con mayor precisión. Los resultados obtenidos por esta misión fueron similares a los de los Vikingo (Tabla I.2) por lo que se concluyó que el suelo marciano es el producto de intemperismo de rocas ígneas [Economou, 2001].

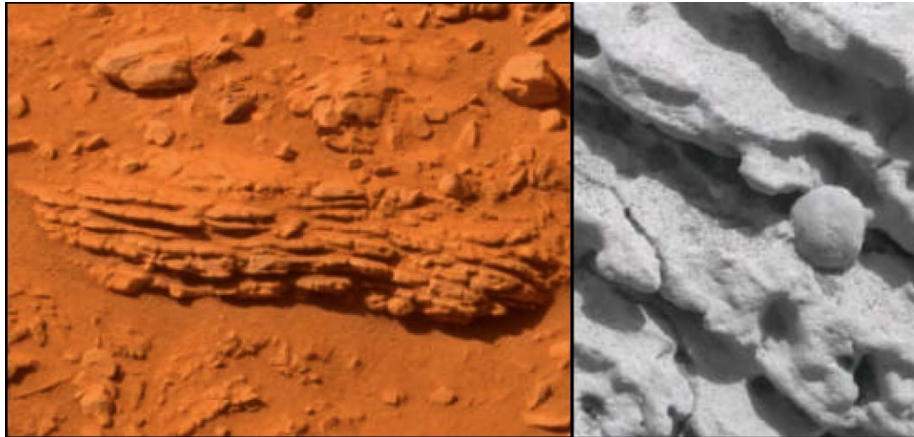
**Tabla I.2.** Composición porcentual promedio del suelo marciano, manto y meteoritos SNC adaptada de Bell III et al., 1993.

	VL-1 <sup>a</sup>	VL-2 <sup>a</sup>	VL-1 <sup>b</sup>	Pathfinder <sup>c</sup>	Shergotty <sup>d</sup>	Nakhla <sup>e</sup>	EETA790 01 Lith-C <sup>f</sup>	Manto <sup>g</sup>
SiO <sub>2</sub>	44	43	55.1	44	51.6	48.24	51.0-54.9	40.0-45.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.5	17.3		16.5				
FeO			19.7		19.41	20.64	9.2-13.0	15.1-18.5
SO <sub>3</sub>	6.7	7.9		4.9			0.23-0.88	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.3	7	9.1	7.5	7.06	1.45	2.3-6.4	3.0-6.4
MgO	6	6	7.5	7	9.28	12.47	17.6-25.4	29.8-33.2
CaO	5.7	5.7	7.1	5.6	10.00	15.08	3.4-10.4	2.45-5.16
TiO <sub>2</sub>	0.62	0.54	0.78	1.1	0.87	0.29	0.14-0.40	0.14-0.63
K <sub>2</sub> O	<0.5	<0.5	<0.6	0.3	0.16	0.10	<0.1-0.15	0.01-0.012
MnO					0.53	0.54	0.25-1.3	0.12-0.46
Na <sub>2</sub> O				2.1	1.29	0.42	<0.1-0.61	0.1-0.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					0.80	0.12	0.45-0.80	0.05-0.16
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.20	0.42	0.52-1.6	0.38-0.76
Cl	0.8	0.4		0.5				
Otros	2.0	2.0						
Total	91	90		89.5				

<sup>a</sup>Sonda *Vikingo* 1 Difracción de rayos X de Clark et al., 1982; Otros incluye P, Mn y Na sin cuantificar. <sup>b</sup>Sonda *Vikingo* 1 corregida para SO<sub>3</sub> y Cl, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> convertido a FeO, normalizado al 100% [Laul et al., 1986]. <sup>c</sup>Espectrómetro de rayos X de partículas alfa, Allen [1998]. <sup>d</sup>Composición promedio obtenido por los valores recopilados de la Tabla 1 de Lual et al., 1986. <sup>e</sup>McCarthy et al., 1974. <sup>f</sup>Datos de litología (incluyendo vidrios) reportados por Gooding y Muenow [1986]. <sup>g</sup>Promedio de la composición de la masa, datos compilados de la literatura, contenida en la Tabla 2 de Bouska y Bell [1993].

En el año 2004, el robot *Opportunity* identificó el mineral llamado jarosita en la superficie de Marte, mediante las espectroscopias: Mössbauer, infrarroja y de rayos X de

partículas alfa (EPARX) [Showstack, 2004], que junto con a la morfología de sedimentación (por ejemplo, Figura I.8), sugiere que su formación proviene de una solución acuosa, lo cual implica un ambiente acuoso y más amigable a la vida en Marte en el pasado [Forray, 2004]. El medio en el que se generaron estos minerales debió ser bastante ácido, presumiblemente debida a la oxidación del dióxido de azufre proveniente del vulcanismo temprano marciano [Kerr, 2004].



**Figura I.8.** Fotografías tomadas por el Opportunity a la izquierda de una roca de origen volcánico con patrones de sedimentación acuosa, a la derecha, evaporita marciana con una esférula de hematita. Tomadas de Kerr, 2004.

Otra forma en que se han identificado minerales en la superficie de Marte son los análisis espectroscópicos realizados por orbitadores, que es la principal manera pasiva en que se ha estudiado la composición superficial de nuestro sistema solar, en cuando a identificación y distribución de minerales específicos se les puede asociar a unidades geológicas o geomorfológicas, con lo que se obtiene información importante acerca de los ambientes de formación y las condiciones geoquímicas de las subsecuentes alteraciones. La información obtenida es, en particular, de gran interés a los científicos que buscan el registro geológico de minerales que sean resultado de la interacción o de su formación con agua, ya que estos minerales pueden indicar antiguas zonas habitables [Seelos et al., 2009]. Por ejemplo, la hematita gris fue identificada por el Mars Global Surveyor (MGS) empleando el instrumento llamado *Thermal Emission Spectrometer* (TES) en Meridiani Planum [Christensen et al., 2000].

Ya que la mayoría de las hematitas terrestres se forman en condiciones acuosas, fue un factor decisivo en la selección de Meridiani Planum como el sitio de amartizaje para el robot *Opportunity*, donde las mediciones hechas por éste confirmaron que esta locación poseyó una vasta cantidad de agua. La importancia del descubrimiento de jarosita en Marte radica en que su formación sólo puede ocurrir en un único ambiente, esto observado en la Tierra, por precipitación de soluciones sulfurosas en ambientes altamente ácidos ( $\text{pH} < 4$ ) bajo condiciones oxidantes [Squyres, 2004].

Mientras que el robot *Spirit* descubrió una mineralogía distintiva de la alteración acuosa en el lado opuesto de Marte, en las colinas Columbia dentro del cráter Gustev. Los minerales encontrados incluyen sílica, y rocas enriquecidas en titanio, las cuales exhiben texturas volcánicas y piroclásticas [Ming et al., 2006, Arvidson et al., 2008 y Squyres et al., 2008]. Aunque estas fases minerales no fueron detectadas previamente amartizaje, el descubrimiento de enriquecimiento de sílice es particularmente interesante, ya que debería ser el constituyente más móvil, ya que debe provenir de la alteración acuosa de materiales basálticos bajo las condiciones marcianas [Mclennan, 2003].

El suelo marciano, o regolito, se define como la capa superficial compuesta de bloques de roca y partículas de polvo no consolidados de diversos tamaños, como resultado del bombardeo meteorítico [Chevrier y Mathé, 2007], que se encuentra aparentemente globalmente distribuido por los vientos [Kerr, 2004], cuya composición es principalmente basáltica mezclada con componentes de rocas locales, principalmente con óxidos (ejemplo, hematita), filosilicatos y sales (principalmente sulfatos) conforme a lo observado por la misión Vikingo y los robots *Opportunity* y *Spirit* [Nelson, 2005].

De acuerdo con la información recopilada por las misiones espaciales, la composición mineral de la superficie de Marte es a grandes rasgos la siguiente: silicatos y óxidos (principalmente olivinos; de  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  a  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), piroxeno ( $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Al,Si})_2\text{O}_6$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), sulfatos (jarosita,  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , kieserita ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y posiblemente algunos sulfatos poli-hidratados) [Martínez-Frías, 2006].

Los procesos que alteran la superficie de Marte pueden ser clasificados en tres procesos generales de alteración: 1) Alteración acuosa, 2) Procesos evaporíticos e hidrotermalismo, 3) Intemperismo [Chevrier y Mathé, 2007].

La alteración acuosa es principalmente ligada a los descubrimientos realizados por el robot *Opportunity* de afloramientos en Meridiani Planum, y a los depósitos de sulfatos por el instrumento OMEGA del orbitador *Mars Express*. Supone la formación de sales por la alteración ácida con la subsecuente deposición debida a la evaporación de un cuerpo agua [Bibring et al., 2006].

El hidrotermalismo proviene del estudio de las muestras SNC, la química del regolito se atribuye a la actividad volcánica la cual parece ser una fuerza guiada por la evolución de la superficie. Ambos procesos permanecen generalmente ubicados en tiempo y espacio [Greenwood et al., 2000 y Bridges et al., 2001].

Finalmente, la hipótesis de intemperismo que se define como la interacción de la roca primaria por la atmósfera circundante, la hidrosfera y la biosfera, llevando a la formación del regolito. En este caso, el intemperismo es capaz de actuar durante toda la historia del planeta así como en la superficie completa, dependiendo de la evolución de la atmósfera/hidrosfera [Gooding, 1978 y Catling, 1999].

Otra valiosa información fue promocionada no intencionalmente por varios de los experimentos biológicos realizados por la misión Vikingo, los cuales incrementaron nuestro conocimiento de la mineralogía superficial del planeta al descubrir una inesperada reactividad química del suelo. Por ejemplo, cuando se calentaron la muestras de suelo a 500°C por el experimento de liberación pirolítica resulto en la formación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, que fue interpretado como el resultado de la descomposición de fases tales como sulfatos, carbonatos o oxihidróxidos como la goetita [Klein, 1977]. Otra evidencia de la naturaleza del suelo fue la producción de oxígeno molecular al humedecer el suelo con una solución de nutrientes, mientras que la asimilación de nutrientes marcados con



$^{14}\text{C}$ , resultando en la evolución de  $\text{CO}_2$  [Klein *et al.*, 1976 y Levin y Straat, 1976]. Estos resultados serán discutidos en la sección I.6.1.

## **I.5. MATERIA ORGÁNICA EN MARTE**

La química del carbono puede ser empleada como una herramienta para la detección de vida existente o extinta en la Tierra en su registro sedimentario y, potencialmente, en todo el Universo. Al reconocer que ciertos compuestos orgánicos aislables de los sistemas vivos se les pueden relacionar con sus derivados de fósiles, los geoquímicos orgánicos acuñaron el término de marcador o marcadores biológicos a los compuestos orgánicos característicos de los sistemas biológicos [Summons *et al.*, 2008].

El entorno en donde los “fósiles químicos” envejecen influye en el tipo y la distribución de las moléculas se pueden encontrar, es decir, cada ambiente produce huellas distintivas en los marcadores bioquímicos. Es muy probable que el medio ambiente marciano haga lo mismo, el cual diferirá de muchas maneras con el de la Tierra. En primer lugar, la superficie marciana parece contener un oxidante fuerte que es responsable de la destrucción de la materia orgánica. La atmósfera de la Tierra es más oxidante en comparación a la de Marte, pero debido a que la actividad biológica en la Tierra es muy abundante, esta provee una significativa fuente de material reducido, como resultado la Tierra posee simultáneamente condiciones reductoras y oxidantes en su superficie. Sin embargo, la superficie de Marte puede contener material orgánico reducido antiguo pero dadas las condiciones medio ambientales marcianas son visiblemente diferentes a los de la Tierra, y a que el agua y el oxígeno están claramente involucrados en muchas de las reacciones que producen fósiles químicos en la Tierra, parece muy probable que los tipos y distribuciones de biomarcadores producidos bajo las condiciones marcianas diferirán con las características de la vida en la Tierra [Sears *et al.*, 2002].

Otra herramienta en la identificación de vida en Marte es el registro isotópico de carbono trece ( $^{13}\text{C}$ ), este registro en la Tierra se remonta hasta 3.8 miles de millones de

años preservado en carbonatos y sedimentos orgánicos [Schidlowski, 1988]. El enriquecimiento isotópico en la Tierra es debido a la presencia de organismos fotosintéticos quienes preferentemente utilizan el  $^{12}\text{C}$  en lugar de  $^{13}\text{C}$  resultando en un desplazamiento aproximado del -25‰ en relación a la proporción natural. Este desplazamiento isotópico es característico de sedimentos orgánicos a través de la historia de la Tierra a pesar de cambios significativos en el medio ambiente y biota del planeta. En Marte un pequeño enriquecimiento entre el material orgánico y los carbonatos, posiblemente a niveles de la Tierra, podría ser indicativo de un origen biológico [McKay et al., 1998].

La búsqueda de compuestos orgánicos en Marte comenzó con la misión Vikingo, la cual buscó rastros de vida en la superficie y subsuperficie (<10 cm). El equipo empleado para este fin fue un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, el cual no detectó ningún compuesto orgánico en niveles de ppb. A pesar de esto, el no encontrar materia orgánica en la superficie, fue debido probablemente a que el método de cromatográfico no fue diseñado para trabajar con compuestos no volátiles o con compuestos térmicamente frágiles como los ácidos orgánicos, incluyendo aminoácidos y al ácido benzoico. Sin embargo, se estima que es posible encontrar compuestos orgánicos en niveles por debajo del límite de detección de los Vikingos [Buch et al., 2003].

Se ha determinado que existen varias fuentes posibles de compuestos orgánicos en Marte, que comprenden a: 1) los compuestos formados abióticamente en la atmósfera primitiva del planeta, 2) los entregados por meteoritos, cometas, etc., 3) los formados bióticamente por microorganismos y 4) abióticamente por la atmósfera actual [Kobayashi et al., 1997].

Para las próximas misiones a Marte en búsqueda de los posibles signos de vida, no solamente se deberá enfocar solamente en los compuestos clave como los aminoácidos, si no más bien en moléculas más pequeñas como los ácidos carboxílicos, los cuales pueden ser intermediarios metaestables de materia orgánica bajo condiciones oxidantes [Benner

*et al.*, 2000 y *Buch et al.*, 2003], o derivados de compuestos aromáticos [*Pietrogrande et al.*, 2004].

Los marcadores potenciales de vida de origen marciano para materia orgánica biótica, deben contener: [*Westall et al.*, 2000].

1. Estructuras características de origen biótico (ejemplos: isoprenoides acíclicos y cíclicos como: terpenoides, esteroides, etc.)
2. Reducción de  $^{13}\text{C}$  en el coeficiente isotópico de la materia orgánica (indicando que los organismos han desarrollado fotosíntesis).
3. Quiralidad con configuración similar a la biológica terrestre. Por ejemplo, los L-aminoácidos y D-carbohidratos.
4. Serie homóloga de componentes con una distribución no aleatoria de átomos de carbono.

En orden de importancia, los compuestos orgánicos en el material marciano que deberían estar presentes son: compuestos volátiles de bajo peso molecular (hidrocarburos, ácidos alquílicos y peroxiácidos); compuestos de peso molecular medio (hidrocarburos, ácidos alquílicos, alcoholes, aminoácidos y purinas) y componentes macromoleculares (Kerogeno, oligo- y polipéptidos) [*Westall et al.*, 2000].

### I.5.1. MATERIA ORGÁNICA ENDÓGENA

Si bien parece improbable que actualmente exista vida en Marte, se ha postulado la posibilidad que haya surgido paralelamente a la Tierra [*McKay y Stroker*, 1989 y *McKay*, 1997], ya que las condiciones medio ambientales del planeta alguna vez fueron menos agresivas y al igual que la Tierra al principio de su evolución planetaria, aproximadamente entre 3.8-3.5 Ga, ambos planetas pudieron realizar síntesis de compuestos prebióticos en sus atmósferas primitivas [*Kobayashi et al.*, 1997 y las referencias en el artículo], los cuales pudieron evolucionar hasta originar organismos vivos [*McKay y Stroker*, 1989, *Kieffer et al.*, 1992 y *McKay*, 1997]. Pero si alguna vez existió vida en el planeta rojo probablemente fue en forma de microorganismos, por lo

que será muy complicado encontrar dicha evidencia de vida si se buscan en forma de fósiles macroscópicos. Si partimos que la vida en Marte es similar a la de la Tierra, los microorganismos deberían estar formados de ácidos nucleicos, proteínas y carbohidratos disueltos en agua encerrados en membranas lipídicas bicapa [Sears *et al.*, 2002].

Dos meteoritos marcianos conocidos como EETA79001 y ALH84001, han reforzado la hipótesis de la presencia compuestos orgánicos en la superficie el planeta. Aportaron nueva e interesante información acerca de la posible materia orgánica marciana. La evidencia de su origen marciano fue la composición y distribución isotópica de los gases atrapados en ellos (gases nobles, nitrógeno y CO<sub>2</sub>), que resultó muy similar a la analizada en la atmósfera marciana analizada por los Vikingo, por diferente a los observados en otros meteoritos [Brack, 1997].

Una submuestra del meteorito EETA79001 colectada en el centro del meteorito ha sido sujeta a un análisis de combustión por etapas; el CO<sub>2</sub> se libera del 200°C a 400°C, sugiere la presencia de materia orgánica. El carbono es enriquecido en <sup>12</sup>C, como los materiales biogénicos terrestres, con  $\delta^{13}\text{C}$  alrededor de -27‰. Por otro lado, se ha encontrado en altas concentraciones de compuestos orgánicos en el meteorito ALH84001 con  $\delta^{13}\text{C}$  alrededor de -22‰. McKay y colaboradores [1996] al analizar éste meteorito reportaron la presencia de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), glóbulos carbonáceos de rasgos ovoides los cuales pueden representar una evidencia de la actividad biogénica en Marte [Brack, 1997].

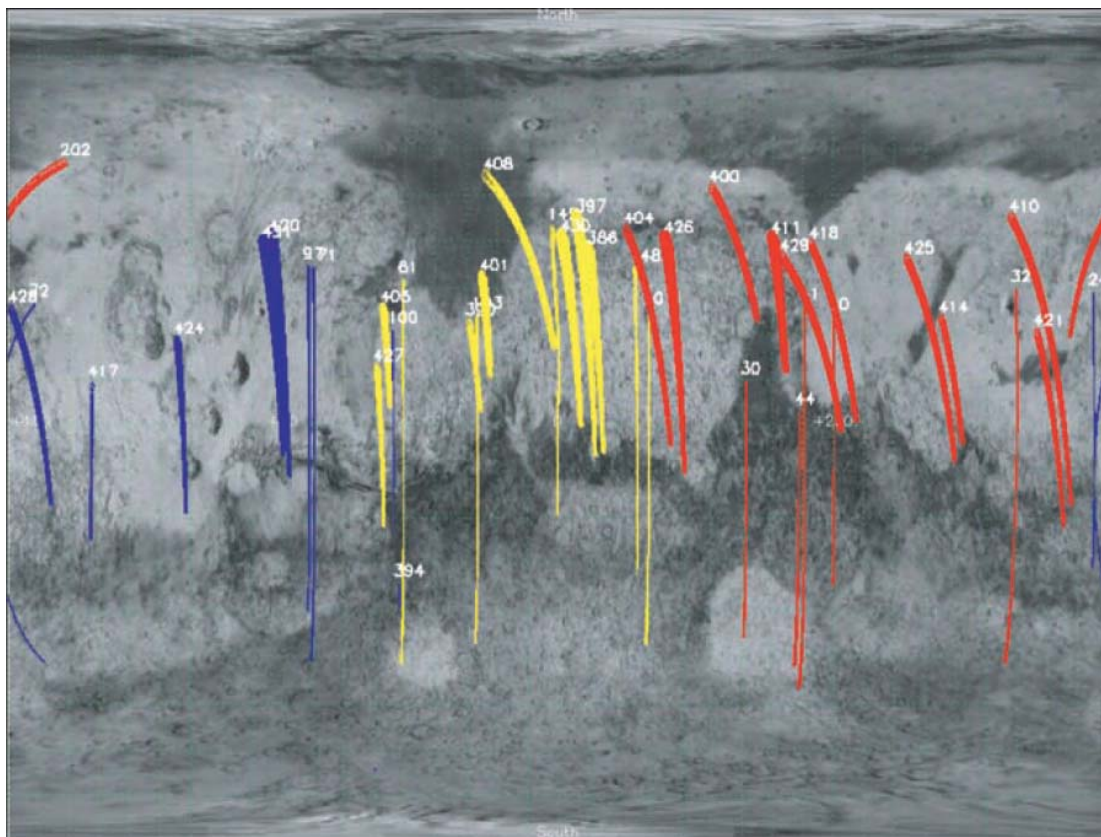
Un descubrimiento enigmático sobre la producción endógena de compuestos orgánicos fue hecho el año 2004, cuando trazas de metano fueron detectados en Marte por el espectrómetro planetario Fourier (PFS) en el *Mars Express* [Formisano *et al.*, 2004] (Figura I.9). Este hallazgo ha sido confirmado por varios telescopios en la Tierra, como por ejemplo, el espectrómetro de transformada de Fourier (FTS) en telescopio Canadá-Francia-Hawaii (CFHT) el cual reportó abundancias globales similares (10 ppbv) [Krasnopolsky *et al.*, 2004]. Sin embargo, el espectrógrafo de alta resolución (CSHELL) en el Infrared Telescope Facility (IRTF) y los datos del telescopio *Gemini* implican una

cantidad sustancialmente mayor (>250 ppbv), en regiones localizadas [Mumma et al., 2004], lo cual resulta intrigante. Los datos del PFS y IRTF/Gemini también indicaron que la concentración de metano es variable en el planeta; esto también es sorprendente, teniendo en cuenta que el tiempo de vida media es relativamente largo para el metano en Marte que es de unos 300 a 600 años, por lo que la concentración debería ser más homogénea en todo el planeta [Krasnopolsky et al., 2004].

Se ha especulado acerca de que colonias microbianas pudieran ser las responsables de la presencia y la distribución no uniforme de metano en Marte, después de todo entre el 90% y 95% de metano en la atmósfera de la Tierra tiene un origen biológico, ya sea de los seres vivos actuales, los residuos orgánicos, o la materia orgánica fósil. Para Marte, la suposición de una fuente biológica ha sido reforzada por la evidencia mineralógica de agua (líquida) en el pasado, de acuerdo con los resultados obtenidos por los robots *Spirit* y *Opportunity* [Atreya et al., 2007].

Una fuente microbiana de hecho podría ser un escenario posible para la presencia y distribución no uniforme de metano en Marte. Sin embargo, no es la única posibilidad que puede generar este escenario, de hecho, la producción abiótica de metano a través de la serpentización, la cual es común en la Tierra, por lo que en Marte no representaría un proceso inusual. La reacción de serpentización ocurre entre un silicato de hierro y magnesio ( $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{OH})_6$ ) en presencia de agua y dióxido de carbono la cual produce metano [Atreya, 2005].

Un captor superficial de metano podría también ser responsable de la pérdida no uniforme de metano, un oxidante superficial no solamente podría captar a éste de la atmósfera, sino podría transformar o destruir a cualquier compuesto orgánico que este presente en el suelo [McDonald et al., 1998 y Benner et al., 2000].



**Figura I.9.** Distribución geográfica de metano en la atmósfera marciana en las orbitas marcadas: roja (Altas concentraciones de metano en la mezcla) amarilla (Medianas concentraciones de metano en la mezcla) y azul (bajas concentraciones de metano en la mezcla). Fluctuaciones altas pueden ocurrir en cada una de las tres categorías, indicando la posible presencia de fuentes localizadas. Tomada de Formizano et al., 2004.

### I.5.2. MATERIA ORGÁNICA EXÓGENA

Durante su evolución planetaria la Tierra y Marte primitivas pudieron ser sembradas con materia orgánica proveniente de meteoritos y cometas, estas moléculas pudieron ser destruidas, alteradas o removidas hacia capas interiores del suelo, donde pudieron ser protegidas de la radiación y la oxidación. La acreación continua de material meteorítico en Marte se estima entre 2700 y 5900 toneladas por año. Esto equivale a una taza de acreación de  $1.8 \times 10^{-5}$  a  $4 \times 10^{-4}$   $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$  [Flynn y McKay, 1990] de este material aproximadamente  $2.4 \times 10^8$   $\text{g} \cdot \text{a}^{-1}$  son de carbono reducido entregado al planeta [Benner et al., 2000].

Las condritas carbonáceas son en particular una clase de meteoritos primitivos que

contienen aproximadamente entre el 2 al 5% en peso de carbono, mucho del cual se encuentra presente como materia orgánica. Gran parte de nuestro conocimiento acerca de la materia orgánica meteorítica proviene de las investigaciones realizadas al meteorito carbonáceo condritico llamado Murchison, la materia orgánica contenida en éste abarca muchas clases de compuestos orgánicos que son importantes en los organismos terrestres como: ácidos carboxílicos, aminoácidos y bases nitrogenadas. Además ha reforzado la noción e importancia de la entrega exógena de materiales necesarios para el origen de la vida. Una compilación de los compuestos encontrados en Murchison se presenta en la Tabla I.3 [Septhon y Botta, 2008].

El material orgánico aportado por las condritas carbonáceas a la superficie de Marte se estima que ha sido oxidado a través de la historia geológica del planeta, principalmente por la presencia de peróxido de hidrógeno, el cual se ha propuesto como un oxidante presente en la superficie marciana [Hunten, 1979], por lo que el material orgánico debe encontrarse en sus formas oxidadas. Benner y colaboradores [2000] propusieron un mecanismo general para la oxidación de la materia orgánica proveniente de meteoritos en la superficie marciana por radicales hidroxilo, ellos sugieren tres productos oxidados metaestables que son: los ácidos alquílicos, ácidos benzoicos y ácidos aromáticos policarboxilados (por ejemplo, el ácido mellítico); donde a estos últimos se consideran como los compuestos más probables de ser identificados en los sedimentos marcianos. En la Tabla I.4 se proponen cuales serían los compuestos oxidados metaestables obtenidos a partir de las aportaciones meteoríticas [Benner et al., 2000].

Se estima que la concentración del ácido mellítico,  $C_{12}O_{12}H_6$ , es de relevancia en la superficie de Marte ya que del material orgánico contenido en las condritas carbonáceas, el 10% corresponde a ácidos benzoicos, por lo que  $\sim 7.2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$  de ácidos benzoicos debieron haber sido acumulados en su superficie durante los últimos 3 mil millones de años. Si se considera que se encuentran uniformemente distribuidos sobre la superficie marciana corresponderían a  $2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ , si esta cantidad de materia orgánica estuviera contenida en el primer metro de profundidad esta correspondería a  $\sim 500 \text{ ppm}$ . Sin embargo, si esta estuviese distribuida en el primer kilómetro de profundidad la

concentración estimada sería de 500 ppb, esta concentración es lo suficientemente alta para que fuera detectada por los instrumentos analíticos de la misión Vikingo con los que exploró la superficie de Marte [Benner *et al.*, 2000].

**Tabla I.3.** Tipos y abundancias de los compuestos orgánicos encontrados en la condrita carbonácea Murchison y sus abundancias. Tomado de Septhon y Botta, 2008.

COMPUESTO	ABUNDANCIAS	
	%	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (ppm)
Material macromolecular	1.45	
Dióxido de carbono		106
Monóxido de carbono		0.06
Metano		0.14
Hidrocarburos:		
Alifáticos		12-35
Aromáticos		15-28
Ácidos		
Monocarboxílicos		332
Dicarboxílicos		25.7
$\alpha$ -Hidrocarboxílicos		14.6
Amino ácidos		60
Diamino ácidos		0.04
Alcoholes		11
Cetonas		16
Compuestos relacionados con azucares (Polioles)		~24
Amoniaco		19
Aminas		8
Urea		25
N-heterociclos básicos (piridinas, quinolinas)		0.05-0.5
Pirimidinas (uracilo y timina)		0.06
Purinas		1.2
Benzotiofenos		0.3
Ácidos sulfónicos		6.7
Ácidos fosfónicos		1.5

Otras de las fuentes de compuestos orgánicos exógenos son el polvo micrometeorítico, el cual aporta aproximadamente  $9000 \text{ ton}\cdot\text{a}^{-1}$  [Flynn, 1996] y los cometas, que aportan una tonelada de compuestos de carbono reducido por año en promedio [Bibring, 1999].

**Tabla I.4.** Productos oxidados metaestables a partir de sustancias orgánicas encontradas en el meteorito Murchison. Tomado de Benner *et al.*, 2000.

SUSTANCIA	CONCENTRACIÓN	PRODUCTOS METAESTABLES
-----------	---------------	------------------------



	(ppm)	
Kerogeno insoluble en ácido	14500	Ácidos benzoicos
Hidrocarburos alifáticos	12-35	Acetatos
Hidrocarburos aromáticos	15-38	Ácidos benzoicos
Ácidos mono-carboxílicos	≈330	Acetatos / oxalatos
Ácidos α-hidroxicarboxílicos	14.6	Acetato / carbonatos
Alcoholes (principalmente)	11	Acetatos
Aldehídos	11	Acetatos
Cetonas	16	Acetatos, ácidos benzoicos
Aminas	10.7	Acetatos
Urea	25	Carbonatos
Heterociclos	12	Carbonatos y otros productos

## I.6. MISIONES ESPACIALES AL PLANETA MARTE.

Nuestra percepción de Marte como un planeta habitable cambio drásticamente con la llegada de la era espacial, comenzando con el lanzamiento de la nave espacial *Mars-1* de la ex-Unión Soviética, seguida por dieciséis misiones entre los Estados Unidos y la ex-Unión Soviética, que han volado, orbitado o amartizado en Marte hasta antes de 1980.

Antes de las misiones actuales, la mayor parte de lo que sabemos acerca de Marte provino del *Mariner 9*, que realizó un reconocimiento orbital durante un año en 1971, y de la misión Vikingo que se inició en 1975 y duró hasta 1982 cuando se perdió el contacto por radio. Estas misiones hicieron descubrimientos espectaculares, aportaron información planetaria, y permitieron la formulación de nuevas e importantes preguntas sobre Marte, aunque muchas de las preguntas fundamentales quedaron sin respuesta.

### I.6.1. LA MISIÓN VIKINGO

El proyecto Vikingo de la NASA fue un esfuerzo para explorar Marte usando dos naves espaciales no tripuladas en 1975-1976. El objetivo de este par de naves fue el de “Obtener datos científicos que aumentaran significativamente nuestro conocimiento de Marte, con especial énfasis en proporcionar información relevante de vida en el planeta”. Compuesto de dos naves espaciales idénticas, cada una formada de un orbitador y un modulo de amartizaje, las cuales llegaron a Marte en 1976 [*Soffen, 1972*].

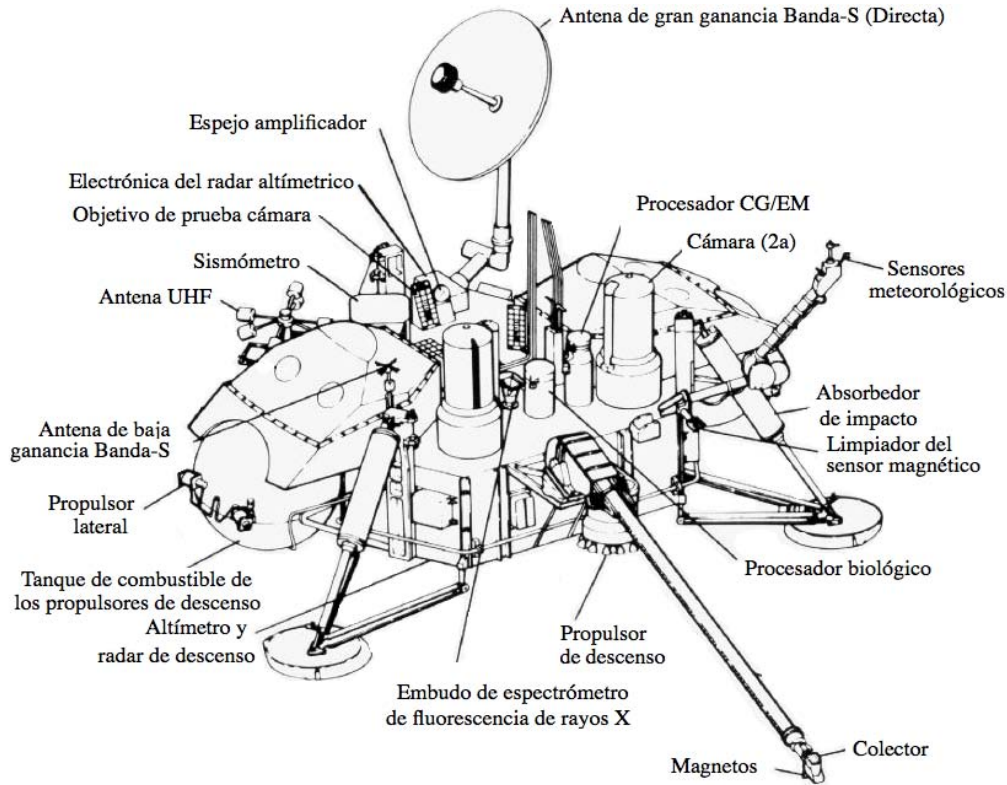
En el planteamiento de la misión Vikingo se propuso que la misión debería hacer un intento serio de detectar vida en la superficie de Marte, por lo que en la preparación de

experimentos biológicos se consideró deseable que cubrieran un amplio espectro de formas de vida. Con esto en mente, el panel de los científicos expertos en biología planetaria seleccionó cuatro experimentos entre los diecisiete que fueron propuestos para la misión. De estos cuatro experimentos fueron de naturaleza complementaria, de tal forma que un amplio espectro de vida pudiera ser detectado. Se consideró que una técnica para la detección de vida por si sola sería muy improbable de que tuviera éxito y por ello la combinación de experimentos fue requerida. Lamentablemente durante el desarrollo del instrumento, limitaciones de peso, volumen y presupuestarias obligaron a la desaparición de un experimento, el llamado de dispersión de luz (LS).

En cualquier caso, la búsqueda de vida, por más emocionante que suene, se le consideró uno de los catorce experimentos de los que contaba el orbitador y la sonda Vikingo. Esta misión fue muy sofisticada para su tiempo, el laboratorio automatizado con el que contaba, el primero de su tipo, realizó una investigación detallada de la atmósfera, la superficie y el interior de otro planeta (Marte) [Soffen y Young, 1972], con este fin, la misión fue equipada con una serie de instrumentos capaces de estudiar la geología, la meteorología, las propiedades físicas y químicas entre otras, que se resumen en la Tabla I.5 y se esquematizan en la figura I.10. A esta misión se le considera el comienzo de una nueva rama de la ciencia llamada planetología comparativa [Young, 1976].

La filosofía de la misión Vikingo en el momento de su creación fue: [Young, 1976].

*“Sea o no que el planeta albergue vida, vamos a aprender mucho sobre la naturaleza e historia de Marte y a empezar a entender las diferencias y similitudes de otro planeta en nuestro sistema solar y la Tierra. Si la vida está presente, tendremos que revolucionar la biología y duplicar nuestro conocimiento sobre la vida en el Universo. Vamos a ganar una mayor visión acerca del origen, evolución y distribución de la vida en el universo y la relación entre la evolución de un planeta y su biota en evolución.”*



**Figura I.10.** Esquema de la configuración de las sondas Viking donde se muestran los instrumentos científicos que contenían. Adaptada de <http://tes.asu.edu>.

**Tabla I.5** Experimentos e instrumentos que componían a la misión Viking. Tomado de Young, 1976.

	INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA	INSTRUMENTOS
Orbitador	Imágenes	Cámaras de televisión (2)
	Mapeo de vapor de agua	Espectrómetro infrarrojo
	Mapeo térmico	Radiómetro infrarrojo
Entrada	Composición atmosférica	Espectrómetro de masas, sensores de presión, temperatura y aceleración
	Estructura atmosférica	
Sonda	Biología	3 Experimentos de metabolismo y crecimiento
	Análisis molecular	Cromatógrafo de gases/Espectrómetro de masas
	Imágenes	2 Cámaras (Estereoscopia, IR y con capacidad de color)
	Meteorología	Presión, temperatura y sensores de viento
	Química inorgánica	Espectrómetro de fluorescencia de rayos X
Radio	Sismología	Sismómetro de 3 ejes
	Propiedades magnéticas	2 arreglos de magnetos y un lente amplificador
	Propiedades físicas	Cámaras, sensores y un muestreador
	Orbitador/sonda posición, estructura atmosférica y planetaria y medio interplanetario	Equipo de radio en orbitador y sonda

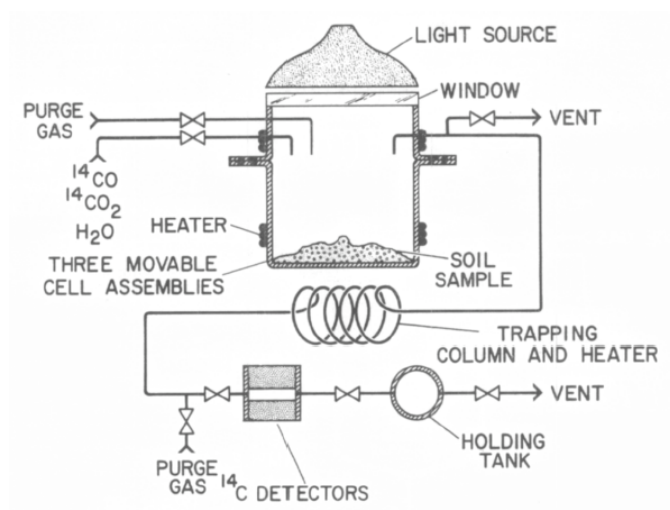
### I.6.1.1. LOS EXPERIMENTOS BIOLÓGICOS

Los experimentos biológicos a bordo de las sondas Vikingo fueron diseñados para responder la pregunta sobre la existencia de vida en Marte. Los tres experimentos seleccionados tenían como objetivo detectar actividad metabólica en comunidades microbianas del suelo investigando si eran capaces de realizar la fotosíntesis (organismos autótrofos), de emplear nutrientes del medio (organismos heterótrofos) o de intercambiar gases [Klien, 1977].

Los experimentos de liberación pirolítica (PR), liberación de compuestos isotópicamente marcados (LR) y de intercambio de gases (GEx) pretendían detectar actividad biológica, partiendo de la hipótesis que de existir algún tipo de metabolismo heterótrofo basado en el carbono activo en Marte, y que este deberá estar limitado por la disponibilidad de agua. Tomando en cuenta esto, los experimentos utilizaron ya sea mezclas acuosas o concentradas de una gran variedad de compuestos orgánicos, considerando que las condiciones de incubación deberán ser similares a las presentes en el planeta [Klien, 1977].

El experimento de liberación pirólítica (PR) (Figura I.11) pretendió mostrar la capacidad del suelo marciano de convertir CO o CO<sub>2</sub>, o ambos, en materia orgánica en presencia o ausencia de luz solar artificial (333-1000 nm). Las condiciones del experimento fueron de la siguiente manera: una muestra del suelo fue introducida a una de las diversas cámaras de incubación, las cuales fueron selladas y se les removieron los gases atmosféricos, sustituyéndolos por la mezcla de CO y CO<sub>2</sub> isotópicamente marcados con carbono 14. La muestra fue incubada por un tiempo predeterminado a 15°C, en presencia o ausencia de luz. Después de la incubación, los gases de la cámara fueron evacuados y el sedimento fue calentado a 625°C, los compuestos orgánicos que pudieron ser volatilizados fueron conducidos mediante un flujo de helio a una columna recubierta con CuO, la cual oxidaría los compuestos orgánicos transformándolos a CO<sub>2</sub> para su posterior detección y cuantificación en el detector de radiación [Horowitz *et al.*, 1977].

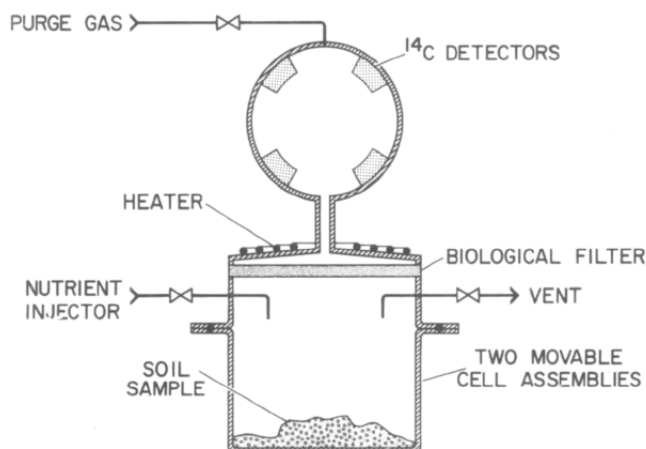
Una prueba control realizada consistió en calentar a 160°C por tres horas a una muestra de sedimento, que tuvo como objetivo esterilizar todo microorganismo presente en la muestra. El análisis de la muestra control no produjo la liberación de compuestos orgánicos mostrando que el proceso pudiera ser realizado biológicamente. Los experimentos tuvieron un número reducido de réplicas, que junto a los resultados del experimento molecular, dejaron dudas con respecto a los resultados de los análisis, por lo que se consideraron no concluyentes. Resultados posteriores en laboratorio en la Tierra demostraron que el mismo proceso se puede realizar mediante catálisis abiótica por minerales que contienen óxidos de hierro (magnetita, hematita y maghematita), montmorillonita y arcillas enriquecidas con hierro [Horowitz *et al.*, 1977 y Klein *et al.*, 1977].



**Figura I.11.** Esquema del experimento de liberación pirolítica (PR). Tomado de Klein *et al.*, 1972.

El experimento de liberación de compuestos isotópicamente marcados (LR) (Figura I.13) buscó la detección de metabolismo o de crecimiento microbiano mediante radiorrespirometría. El procedimiento experimental comenzó agregando 1 cm<sup>3</sup> de una solución de nutrientes formada de agua destilada con compuestos orgánicos simples (formiato, glicolato, glicina, D- y L-alanina y D- y L-lactato), isotópicamente marcados con  $^{14}\text{C}$  (8  $\mu\text{Ci/mol}$ ) la cual fue agregada a 0.5 cm<sup>3</sup> de muestra de suelo. Después de la adición, la muestra se incubó aproximadamente por diez días, donde cualquier organismo presente consumiría los nutrientes y a su vez liberaría gases enriquecidos con carbono 14,

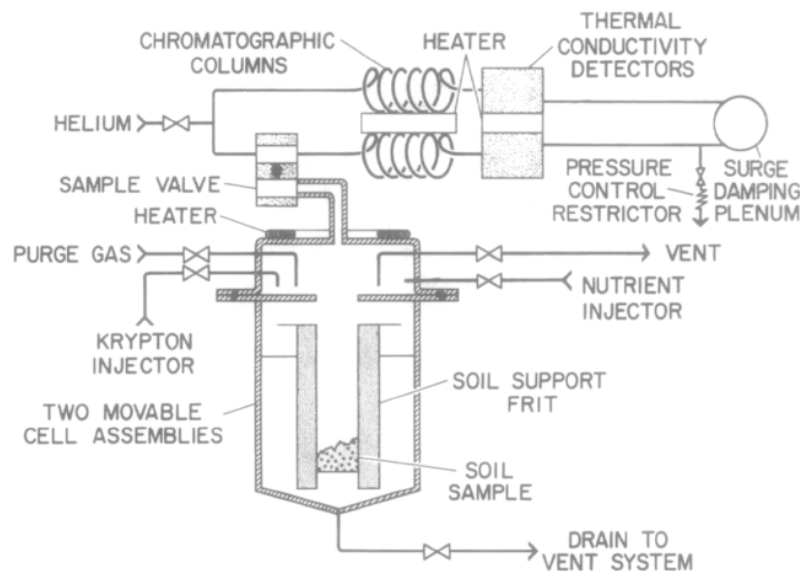
los cuales deberían ser detectados (la respuesta típica de los organismo terrestres la liberación de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  ó  $\text{CH}_4$ , como producto de su metabolismo). El resultado fue una importante evolución de gases radioactivos. El experimento blanco fue realizado con tres horas de precalentamiento a  $160^\circ\text{C}$  (al igual que la liberación pirólítica) del sustrato, el cual no dio la liberación de gas; lo anterior, fundamentó la noción de que se trata de una respuesta biológica [Levin y Straat, 1977].



**Figura I.12.** Esquema del experimento de liberación de compuestos isotópicamente marcados (LR), Tomado de Klein et al., 1972.

El experimento de intercambio de gases (GEx) (Figura I.12) pretendió que mediante la exposición del suelo marciano a una solución acuosa de metabolitos se generara desprendimiento de gases, esto siendo monitoreado mediante cromatografía de gases. De los resultados se observó un desprendimiento sustancial de oxígeno durante las primeras 2.8 horas y el posterior aumento significativo de  $\text{CO}_2$ , lo cual se interpretó como un efecto de los compuestos inorgánicos perteneciente a la matriz mineral, que descompusieron los sustratos y que llevó a la emisión del vapor [Klein, 1977 y Oyama y Berdahl, 1977].

Los tres experimentos biológicos dieron resultados "positivos", pero el hecho de que ningún compuesto orgánico fuera detectado en el suelo marciano por el experimento molecular (cromatografía de gases/espectrometría de masas), obligó a encontrar explicaciones químicas y no biológicas a los resultados obtenidos [Klien, 1977].



**Figura I.13.** Esquema del experimento de intercambio de Gases (GEx). Tomado de Klein et al., 1972.

Se concluyó que la explicación más posible para estos resultados es la presencia de oxidantes altamente reactivos en la superficie de Marte (Tabla I.8), por ejemplo  $H_2O_2$ , el cual podría ser producido fotoquímicamente en la atmósfera [Bullock et al., 1994]. Hasta la fecha se desconoce la profundidad en la cual el suelo marciano se encuentra libre de compuestos orgánicos, pero se ha calculado que la profundidad de difusión del  $H_2O_2$  es de al menos de tres metros. Este descubrimiento representó un escenario no previsto en la superficie de Marte antes de la llegada de los Vikingos [Brack, 1997].

### I.6.1.2. EL EXPERIMENTO MOLECULAR

Una de las mayores metas de la misión Vikingo fue la detección de la materia orgánica en la superficie de Marte y, de existir, determinar su abundancia y composición, con la esperanza de poder inferir los ambientes químicos y físicos en los que pudo ser sintetizadas. Para lograr esta meta se contó con un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas, como técnica de alta sensibilidad y alta selectividad estructural. Dada la necesidad de la miniaturización de los componentes a enviarse, se descartaron los métodos de extracción y concentración de vía húmeda, por lo

que se utilizó un dispositivo de termovolatilización, siendo éste un método simple y confiable para el análisis de muestras superficiales [Biemann et al., 1977a y b].

Se consideró en el desarrollo del experimento que debido a la gran irradiación existente en la superficie del planeta, sólo se esperarían moléculas pequeñas. La concentración esperada de los compuestos propuestos a encontrarse en Marte por el experimento se presenta en la tabla 1.6.

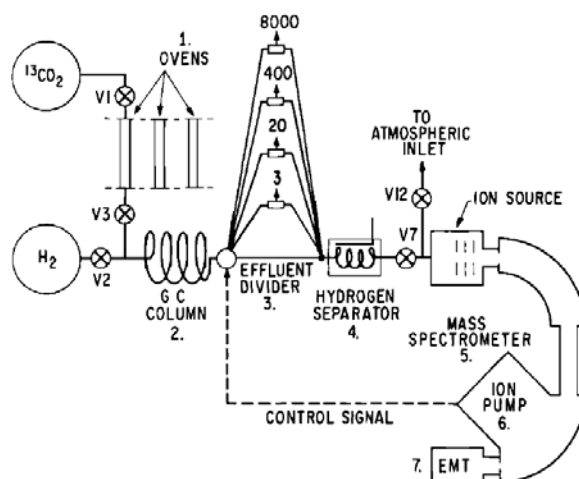
**Tabla 1.6.** Límites de detección para los compuestos orgánicos esperados en los suelos marcianos. † para dilución 400:1, ‡ para dilución 8000:1. Tomado de Biemann et al., 1977a.

COMPUESTO	RANGO DEL LIMITE DE DETECCIÓN (PPM)
COMPUESTOS SIMPLES	
Metanol	<300-3,000†
Etanol	<9-90
Formaldehído	<1,200-12,000‡
Etano	<1,200-12,000‡
Propano	<3-30
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS	
Butano	<1-30
Hexano	<0.5-10
Octano	<0.15-10
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS	
Benceno	<0.5-80
Tolueno	<0.5-30
Naftaleno	<0.0015-0.5
COMPUESTOS OXIGENADOS	
Acetona	<10-2,500
Furano	<0.05-1
Metil-furano	<0.15-2
COMPUESTOS NITROGENADOS	
Acetonitrilo	<0.5-10
Benzonitrilo	<0.015-2
COMPUESTOS AZUFRADOS	
Tiofeno	<0.015-0.5
Metil-tiofenona	<0.015-0.5

El gas empleado en la termovolatilización en los primeros experimentos fue CO<sub>2</sub>, en lugar de H<sub>2</sub>, esto con la finalidad de evitar la posible reducción catalítica o térmica de los compuestos volatilizados (Figura I.14). Las muestras del suelo podían ser calentadas a diferentes temperaturas preprogramadas desde 50, 200, 350 hasta 500°C manteniendo la temperatura seleccionada entre 1 a 8 segundos dentro de la cámara de pirolización,



posterior a este tiempo las muestras se dejaban estabilizar durante 30s. Los compuestos liberados eran acarreados por un flujo de hidrógeno al cromatógrafo y posteriormente, eran conducidos a un divisor de flujo, el cual protegía el equipo de masas de la pérdida de vacío y de una sobrecarga de muestra. La columna utilizada fue una Tenax-CG (2,6 difenil-*p*-óxido de fenilo) recubierta con polimetafenoxileno. Esta columna fue diseñada para maximizar la separación y transferencia de los compuestos orgánicos a niveles por debajo de partes por millón. El programa de temperatura utilizado por el cromatógrafo iniciaba con una isoterma a 50°C por 12 minutos, seguida de un incremento lineal hasta 200°C durante 18 minutos y manteniéndola durante 18, 36 ó 54s. El flujo de la columna fue ajustado a 2.5 ml·min<sup>-1</sup>, mediante un restrictor de flujo localizado en el tanque de hidrógeno [Biemann, 1979], (Figura I.14).



**Figura I.14.** Esquema del instrumento molecular de las sondas Vikingo, donde se muestran la configuración del cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas (CG/EM), Tomado de Biemann et al., 1977.

El análisis de espectrometría de masas fue realizado en la modalidad de impacto electrónico operado a 70 eV, con un rango de masa de 2 a 215 *m/z*, realizando 10.24 ciclos de adquisición por segundo. La temperatura de la cámara de ionización fue mantenida a 225°C.

Las muestras analizadas por este experimento fueron tomadas en la planicie Chryse por el Vikingo 1 y en la planicie Utopía por el Vikingo 2 (Figura I.7). En los análisis

realizados en esta última locación se cambió el CO<sub>2</sub> como gas presente en la termólisis, en su lugar se utilizó el hidrógeno utilizado por el cromatógrafo como gas acarreador, con la finalidad de mejorar la cuantificación de CO<sub>2</sub> desprendido de la muestra. Además de impedir la oxidación *in situ* por parte de los minerales del regolito marciano, ésto como resultado de la interpretación de diversas muestras por esta técnica y de los diferentes experimentos biológicos realizados previamente por el Vikingo 1 [Biemann *et al.*, 1977b].

Una de las pruebas más importantes para determinar el buen funcionamiento del espectrómetro de masas de los Vikingo consistió en un experimento “blanco”, en el cual uno de los hornos de la muestras fue calentado a 500°C. Los datos fueron devueltos a la Tierra, y una vez analizados, se confirmó la presencia de una serie homóloga de oligómeros de óxido de fluoro-propenilo (Freón tipo E), además de adsorción de agua residual. El nivel de contaminación era lo suficientemente bajo que no motivo preocupación. De hecho, las impurezas, por casualidad, proporcionaron un estándar de masa excelente (Tabla I.7) [Biemann *et al.*, 1976].

**Tabla I.7.** Resultados del experimento molecular realizados por el Vikingo 1 en Chryse Planitia. Tomado de Biemann *et al.*, 1976.

MATERIAL	CANTIDAD
I. INORGÁNICO	
Dióxido de carbono	Algo en todos los experimentos
Agua	Muestra 1: a 200°C, menos del 0.1% a 500°C, de 0.1 a 1.0% Muestra 2: a 350°C, de 0.1% a 10% a 500°C, un poco menos que a 350°C
II. ORGÁNICO	No detectado (ver tabla I.8)
III. CONTAMINANTES TERRESTRES	
Clorometano	~15 ppb
Fluoro esterres	1 a 50 ppb

El experimento de cromatografía de gases/espectrometría masas realizó un apropiado funcionamiento en la superficie de Marte, esto fue verificado por la identificación de CH<sub>3</sub>Cl, como el disolvente residual de la limpieza del equipo antes de ser enviado al planeta. Otros compuestos identificados fueron los provenientes del sangrado de la columna al encontrarse a altas temperaturas. La vida útil de ambos equipos fue de 8½ y 7

meses respectivamente, durante los cuales se realizaron 4 análisis de pirólisis en cada Vikingo.

La pirólisis, como mecanismo de termovolatilización, debió haber generado productos volátiles de muchos de los compuestos volátiles como las sustancias orgánicas poliméricas conocido como "kerógeno", que representa la mayoría del material orgánico de llegar a Marte por meteoritos. pero no lo fueron. Estimaciones realizadas por Flynn en 1996 plantean que a la presente velocidad de acreación de carbono inalterado meteorítico a Marte es de  $2.4 \times 10^8 \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ , que de acuerdo a los resultados obtenidos por la misión Vikingo de los experimentos de intercambio de gases (GEx) y liberación pirolítica (LR) el oxidante de la materia orgánica entrante debe ser activo [McKay et al., 1998].

El hecho de que el experimento molecular no detectara ningún compuesto orgánico resultó contradictorio con los resultados de los experimentos de liberación pirolítica (PR) y liberación de compuestos marcados (LR). Esto originó gran controversia entre los científicos encargados de los diferentes experimentos, por lo que fue necesario realizar más experimentos. Las réplicas de laboratorio en la Tierra de los experimentos de CG/EM y LR realizaron la experimentación adicional en suelos de la Antártica debido a que estos poseen concentraciones muy bajas de materia orgánica, las cuales revelaron que la sensibilidad del experimento molecular no era suficiente para detectar las bajas concentraciones de materia orgánica esperadas para el suelo marciano, esta falta de sensibilidad del CG/EM no pudo confirmar los resultados del experimento de LR [Biemann, 1979]. Se concluyó que la concentración de los compuestos orgánicos debe encontrarse por debajo de los límites de detección de ppb. Por lo que a pesar de los diferentes resultados a favor de la existencia de vida en Marte por parte de los experimentos biológicos, los resultados fueron declarados como discutibles en ese momento debido a las inconsistencias y falta de reproducibilidad [Klein, 1977].

La explicación más consistente de la falla de los Vikingo en la detección de materia orgánica en los suelos marcianos, se basa en la presencia de oxidantes producidos

fotoquímicamente, los cuales se originan en la atmósfera y se difunden hacia el suelo, y son una fuente potencial de degradación de orgánicos. Bullock y colaboradores en 1994 sugirieron que el peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ , producido a partir del vapor de agua atmosférico y radiación ultravioleta, puede difundirse en el suelo antes de ser destruido por la misma radiación UV, calcularon que la profundidad de difusión alcanzada por el  $H_2O_2$  es de menos de 3 metros [Stoker y Bullock, 1997]. El flujo estimado de  $H_2O_2$  en la superficie de Marte debe ser de  $2 \times 10^9$  moléculas por  $cm^{-1} \cdot s^{-1}$  [Hunten, 1979]. El proceso de oxidación directa por radiación UV también es posible pero estaría limitada a los primeros  $10 \mu m$  [Stoker y Bullock, 1997].

En una revisión, Zent y McKay [1994] examinan una serie de hipótesis acerca de los resultados de los experimentos GEx y LR (Tabla I.8) y concluyen que la explicación más simple y consistente involucra un oxidante fotoquímico, el cual se origina en la atmósfera y que difunde en el regolito en cantidades pequeñas. Reacciones químicas heterogéneas entre estos oxidantes fotoquímicamente sintetizados y el regolito pueden crear complejos responsables de los resultados en los experimentos biológicos del Vikingo.

Diversos investigadores han propuesto diferentes especies oxidantes que podrían encontrarse en el suelo marciano, entre los más importantes encontramos: óxidos de hierro (posiblemente el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), peróxido de hidrógeno y otras especies oxigenadas activas, tales como: iones radical superóxidos, los cuales pueden ser formados por el irradiación UV en la superficie marciana. Recientemente, se ha mostrado que el dióxido de titanio absorbe peróxido de hidrógeno en su superficie, y el resultado de ese sistema puede emular muy bien a los obtenidos por los experimentos del Vikingo bajo condiciones de laboratorio [Tsapin et al., 2000].

**Tabla I.8.** Explicaciones no biológicas a los resultados del Vikingo. Tomada de Schuerger et al., 2008.

Experimento, oxidante propuesto	Referencia
---------------------------------	------------

---

GEX LIBERACIÓN DE O <sub>2</sub> DESPUÉS DE HUMIFICACIÓN	
KO <sub>2</sub> ; ZnO <sub>2</sub>	Ponnamperuma et al., 1977
CaO <sub>2</sub>	Ballou et al, 1978
MnO <sub>2</sub>	Blackburn et al., 1979
O <sub>2</sub> atrapado en microporos	Nussinov et al., 1978; Plumb et al., 1989
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> quimioabsorbido	Huguenin et al., 1979
O Plasma	Ballou et al., 1978
Haluros activados	Zent y McKay, 1994
LR, DESCOMPOSICIÓN DE SOLUCION DE NUTRIENTES	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hunten 1979; Oro y Holzer 1979
	Ponnamperuma et al., 1977
	Bullock et al., 1994
Peroxonitrito (NOO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	Plumb et al., 1989
Arcillas de esmectitas	Banin y Margulis, 1983
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Yen et al., 2000
FALTA DE ORGÁNICOS EN LOS SUELOS MARCIANOS	
UV + TiO <sub>2</sub>	Chun et al., 1978; Pang et al., 1982
Descargas electroestaticas de los polvos	Mills, 1977
Feroxygita (α-FeOOH)	Burns, 1980
Solo UV	Stoker y Bullock, 1997

---

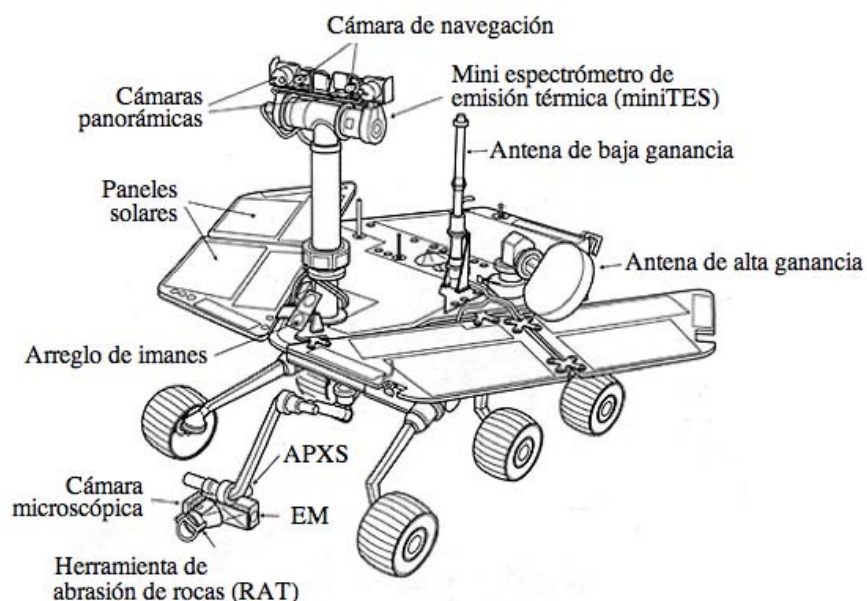
### I.6.2. VEHÍCULOS DE EXPLORACIÓN EN MARTE, MERS

La misión *Mars Exploration Rover*, o MER, es el plan de exploración robótica a largo plazo del planeta Marte, cuyo objetivo es la exploración detallada y local de estructuras geológicamente interesantes, en las cuales realizará mediciones *in situ*. Los dos vehículos robóticos de la que esta compuesta son el *Spirit* y *Opportunity*, los cuales fueron lanzados a mediados del 2003, y que han operado exitosamente en la superficie desde entonces [Graf et al., 2008].

La principal meta científica de la misión es buscar y caracterizar una amplia gama de rocas y suelos que puedan contener pruebas de la actividad pasada de agua líquida en Marte. Los vehículos fueron situados en lados opuestos del planeta que parecen haber sido afectados por agua en el pasado. El primero de ellos, en Gusev Crater, un antiguo lago posible en un cráter de impacto gigante. El segundo, en Meridiani Planum, donde los depósitos de mineral hematita sugieren que Marte tuvo un pasado húmedo (Figura I.7).

Los instrumentos científicos con los que cuenta los robos son (Figura I.15): una cámara panorámica (Pancam), un espectrómetro de Emisión Térmica miniatura (Mini-TES), un espectrómetro Mössbauer (MB); un espectrómetro de rayos X de partículas

Alfa (APXS); imanes para recoger partículas de polvo magnético; una cámara microscópica (MI) y una herramienta de abrasión de rocas (RAT).



**Figura I.15.** Esquema de la configuración de los robots MERs donde se muestran los instrumentos científicos que contenía, adaptada <http://marsrovers.jpl.nasa.gov/>

Los MERs han encontrado minerales y formaciones de roca que nos han ayudado a probar que Marte en su pasado fue muy húmedo y, por lo tanto, un ambiente favorable para el surgimiento y desarrollo de vida [Biemann et al., 1997, Rodier et al., 2001 y Szopa et al., 2003]. Esto significa un nuevo reto, el conocer exactamente donde buscar las posibles huellas de química prebiótica, o los compuestos orgánicos derivados de la extinta biota marciana [<http://www.space.com/scienceastronomy>].

El *Opportunity* identificó en la zona de Meridiani Planum a los minerales yeso ( $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), la formación de este último se considera que está restringido a ambientes húmedos, oxidantes y ácido. Evidencio que el azufre ha desempeñado un papel importante en los procesos geoquímicos superficiales en Marte. El azufre liberado por desgasamiento volcánico, parece haber sido incorporado en el regolito través de la alteración acuosa o interacciones sólido-gas para producir fases sulfurosas [Madden et al., 2004]. Previo al descubrimiento de *Opportunity* se había observado la presencia de fases de la alteración de sulfatos en meteoritos marcianos [Gooding, 1992 y

*Bridges et al., 2001*], concentraciones significativas de azufre en los suelos estudiados por los Vikingo [*Clark y Van Hart, 1981*] y en lugar de amartizaje del *Pathfinder* [*Wänke et al., 2001*]

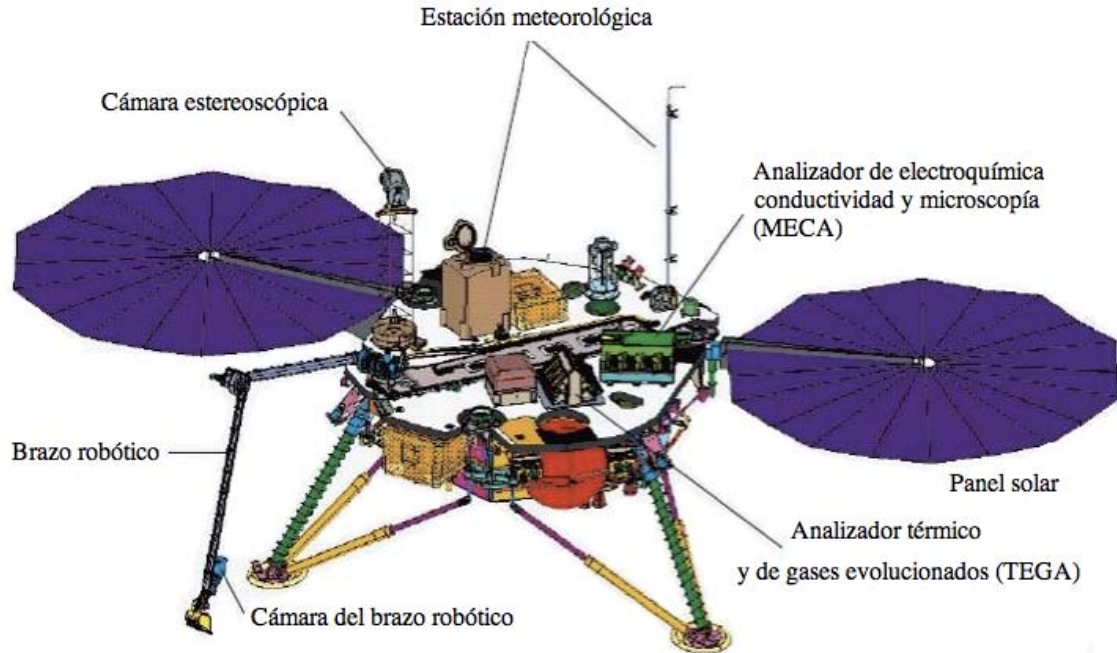
### I.6.3. MISIÓN FÉNIX

La misión Fénix fue lanzada a Marte el 4 de agosto del 2007. La misión científica se enfocó en proveer evidencia experimental *in situ* del descubrimiento de la misión *Odysssey* en el 2002, acerca los depósitos masivos de hielo de agua ocultos bajo los suelos subterráneos en las regiones circumpolares. El Fénix amartizó el 25 de mayo del 2008, en la vecindad de 68°N y 233°E (Figura I.7) [*Smith et al., 2008*].

El principal objetivo de la misión fue el estudiar la historia hidrológica de Marte, y el de buscar moléculas orgánicas o biológicamente interesantes en muestras de suelo congelado [*Lauer et al., 2000, Boyton et al., 2001*].

Para lograr este objetivo la misión contaba con los siguientes instrumentos: una cámara de descenso, una cámara panorámica, un brazo robótico con una pala y una cámara incluida en ella, un equipo de meteorología, un microscopio electrónico y un analizador conductimétrico (MECA, por sus siglas en inglés) y el analizador de gases evolucionados térmicamente (TEGA) (Figura I.16) [*Hoffman et al., 2008*].

La sonda Fénix incluyó al instrumento TEGA, que es la combinación de un horno calorimétrico de alta temperatura y un espectrómetro de masas, que se utilizó para analizar el hielo y las muestras de suelo marciano. Las condiciones del experimento fueron de la siguiente manera: La muestra se introducía en un horno calorimétrico y se sella, la temperatura de éste se elevaba lentamente a un ritmo constante hasta llegar a 1000°C, paralelamente a este proceso la cantidad de energía necesaria para calentar la muestra se medía cuidadosamente y de forma continua, con respecto a una muestra blanco. A este proceso se conoce como calorimetría diferencial de barrido, o DSC por sus siglas en inglés, donde las transiciones de sólido-líquido-gas de los diferentes materiales de la muestra eran estudiadas [*Schulze-Makuch et al., 2008*].



**Figura 1.16.** Esquema de la configuración de sonda Phoenix, donde se muestra los instrumentos científicos que contenía, adaptada de [http://exobiologia.8m.com/Images/Phoenix\\_lander.JPG](http://exobiologia.8m.com/Images/Phoenix_lander.JPG).

El análisis de gases evolucionados producto del calentamiento en el análisis térmico se analizó en un espectrómetro de masas del tipo de sector magnético, el cual era capaz de identificar los compuestos volátiles generados en las muestras por el analizador térmico, a los que se les determinaría la abundancia y el coeficiente isotópico de los principales componentes (carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno). [Boyton *et al.*, 2001 y Hoffman *et al.*, 2008]

La evolución de gases liberados por la fusión del hielo y la descomposición de los minerales fueron acarreadas al espectrómetro de masas por una corriente de nitrógeno de alta pureza. Con la interpretación de la composición de los gases evolucionados, así como de la energías involucradas de la descomposición de las muestras de suelos se pretendía la identificación de minerales se presentes en el suelo marciano [Boyton *et al.*, 2001 y Hoffman *et al.*, 2008].

Los resultados publicados hasta la fecha de los análisis de los suelos marcianos por el TEGA, se observó una prometedora liberación de CO<sub>2</sub> entre 200 a 600°C en muchas de las muestras de suelo analizadas por el instrumento. Esta producción de CO<sub>2</sub> a bajas



temperaturas puede deberse a cualquiera de estas combinaciones: 1) a la desorción de CO<sub>2</sub> absorbido, 2) a la descomposición de carbonatos de hierro o magnesio y 3) combustión de moléculas orgánicas [Boyton *et al.*, 2009]. Adicionalmente se reporto la evolución de un gas con una relación de masa/carga (m/z) 32, generado entre 325°C y 625°C para una de las muestras. Este fragmento es atribuido a la evolución de O<sub>2</sub> generado durante la descomposición térmica de la sal de perclorato. La presencia de esta sal fue confirmada por el laboratorio de química húmeda MECA [Hecht *et al.*, 2009].

De estos resultados no se reporta la presencia de materia orgánica y esto es atribuido a la oxidación de esta *in situ* durante el análisis por la descomposición del perclorato, ya que estos actúan como oxidantes muy fuertes cuando son calentados, por lo que es posible que los fragmentos orgánicos evolucionados en el rango de 300 a 600°C hayan sido oxidados por el oxígeno liberado durante la descomposición del perclorato, donde el producto de la combustión de las moléculas orgánicas es el dióxido de carbono [Boyton *et al.*, 2009].

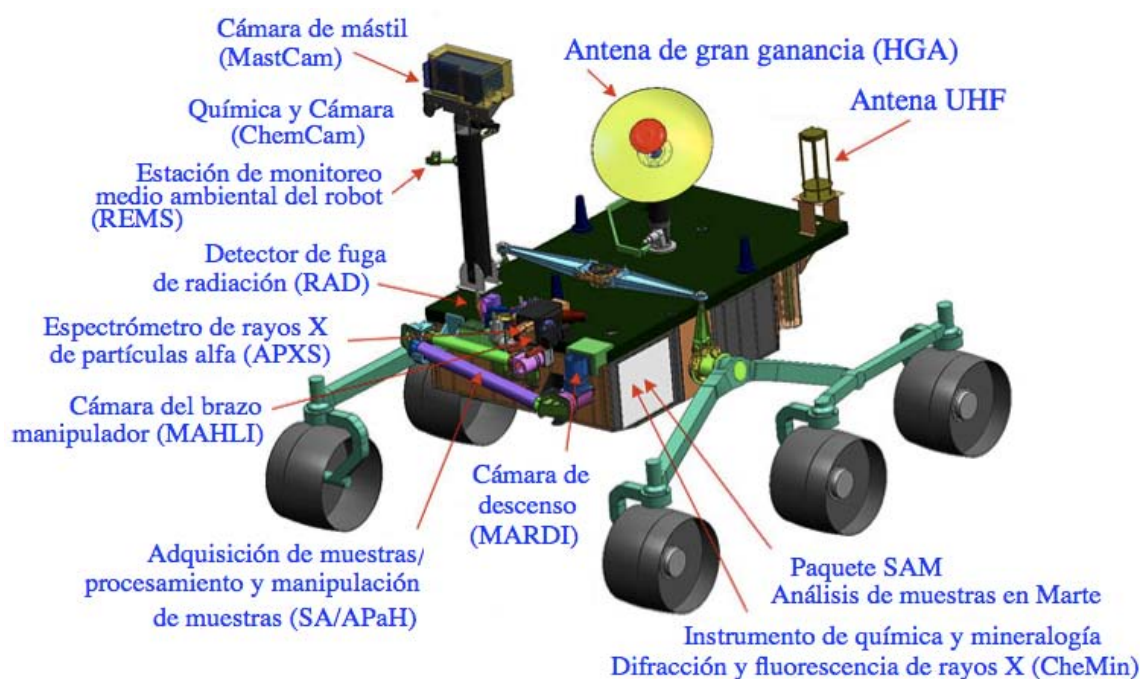
Los resultados obtenidos por el TEGA del Fénix todavía son objeto de estudio, sin embargo no han sido reportados hasta la fecha todos los gases evolucionados [Ming *et al.*, 2008].

#### I.6.4. LA MISIÓN CURIOSO (LABORATORIO CIENTÍFICO EN MARTE, MSL)

La misión Curioso, previamente conocida como el Laboratorio Científico en Marte, o MSL por sus siglas en inglés, que actualmente se encuentra en desarrollo tiene programado su lanzamiento para el 2011. Está diseñada para lograr una exploración más detallada de la habitabilidad de Marte.

Sus objetivos son evaluar y caracterizar durante un año marciano: 1) el potencial biológico del entorno marciano, 2) la geología y geoquímica, 3) los procesos planetarios que influyen la habitabilidad y 4) la radiación superficial. Los instrumentos de esta misión fueron seleccionados para permitir un detallado análisis *in situ* del estado químico de elementos tales como: C, H, O, N, S, P, Ca y Fe que son esenciales para la vida terrestre.

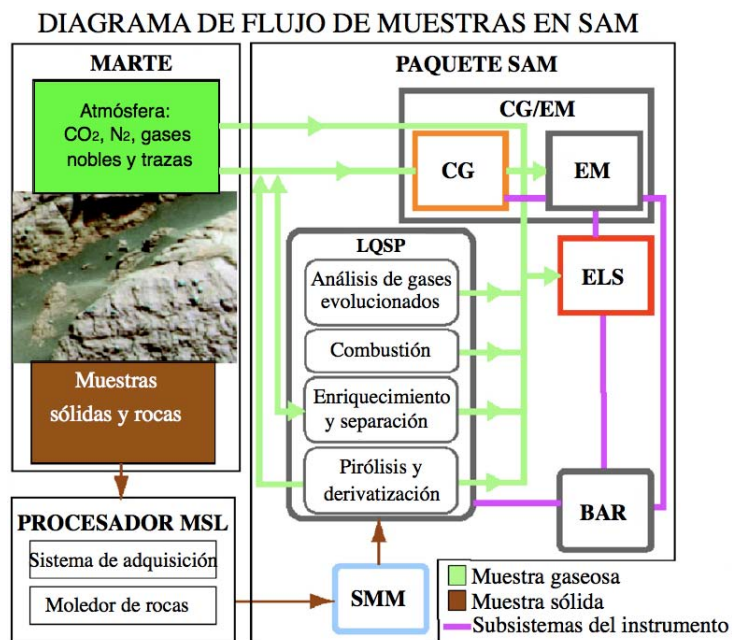
El robot está diseñado para proporcionar muestras a los laboratorios químicos analíticos y mineralógicos, de muestrear la atmósfera y procesar las fases sólidas de los núcleos de las rocas, (Figura I.17). Los laboratorios analíticos incluyen paquetes de instrumentos para analizar los compuestos orgánicos y de realizar difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X (DRX/FRX). El instrumento será capaz de establecer la mineralogía de polvos de suelo entregados por las herramientas de muestreo del Curioso. Mientras que un conjunto variado de herramientas de estudio de contacto o a distancia establecerán el contexto de los experimentos que este laboratorio de análisis hará y, con esto, facilitará la identificación y la selección de muestras.



**Figura I.17.** Diagrama de la configuración actual de la misión Curiosity, donde se describen los principales componentes de la que se encuentra compuesta. Adaptada de <http://marsprogram.jpl.nasa.gov/msl/images/msl/MSLRoverConfiguration.jpg>.

La investigación primaria del *Curioso* para el análisis de isótopos ligeros, compuestos orgánicos y volátiles, es el paquete científico llamado Análisis de Muestras en Marte, SAM por sus siglas en inglés. Los objetivos primarios de la investigación del SAM son: 1) hacer el inventario de los compuestos de carbono, incluyendo los relacionados con la vida terrestre para determinar su origen y transformación, 2) determinar el estado

químico de elementos ligeros, por medio del análisis de volátiles de los minerales que indican procesos acuosos y geológicos, 3) examinar estado de oxidación de los suelos, ya que puede jugar un papel importante en la destrucción de los compuestos orgánicos, y (4) establecer las relaciones isotópicas de los gases nobles y los elementos ligeros que pueden restringir los modelos de la evolución atmosférica y las condiciones de habitabilidad en el pasado. El SAM está compuesto de tres instrumentos [Mahaffy *et al.*, 2005]: un espectrómetro de masas (EM) tipo cuadropolo de 2-535 uma ( $m/z$ ), un cromatógrafo de gases (CG) de 6 columnas y un espectrómetro láser sintonizable de cuatro canales (SLS). Las interrelaciones instrumento SAM y el flujo de la muestra se ilustran en la figura. I.18.



**Figura I.18.** Diagrama de los flujos de muestras gaseosas o sólidas a través del instrumento y los principales subsistemas del paquete SAM incluyendo al espectrómetro de masas (EM), el cromatógrafo de gases (CG), el espectrómetro láser sintonizable (SLS), el sistema de manipulación de las muestras (SMS), el amplio gama de bombas (BAR), y el laboratorio de la separación química y procesamiento. Adaptado de Atreya *et al.*, 2007.

El paquete SAM proporciona la capacidad de búsqueda de compuestos de carbono de las muestras mediante tres protocolos diferentes de medición: 1) pirólisis de la muestra con inyección directa al EM seguida de CG/EM, 2) extracción con disolventes de los

compuestos orgánicos seguida de derivatización y análisis por CG/EM y 3) combustión de los compuestos de carbono seguida por el análisis por SLS del CO<sub>2</sub> producido para determinar su distribución isotópica de carbono y de oxígeno [Atreya et al., 2007].

## **I.7. ANÁLOGOS TERRESTRES DE SUELOS MARCIANOS.**

El estudio de los diferentes procesos que potencialmente operan en Marte mediante el estudio de los procesos similares que ocurren en las regiones o muestras análogas en la Tierra, hace que los resultados sean más fáciles de interpretar y menos específicos para cada sitio [Farr, 2004].

Los suelos análogos marcianos proveen un vistazo a la física y química ambiental que se podría encontrar en el planeta rojo, simulan el tipo de suelo que las sondas se encontrarán y manipularán. Los suelos marcianos también ayudarán a imitar o predecir los niveles traza en los que la materia orgánica (y la posible vida) [Marlow, 2008].

### **I.7.1 CLASIFICACIÓN DE ANÁLOGOS MARCIANOS**

El estudio de los análogos terrestres de Marte está enfocado en cumplir con alguno (o varios) de los siguientes objetivos [Farr, 2004]:

- Detectar vida o sus vestigios.
- Determinar el clima presente, pasado y los procesos.
- Determinar los procesos geológicos que han creado y modificado a Marte.
- Preparar la exploración humana.

Los análogos pueden ser clasificados de acuerdo a sus propiedades marcianas que mejor reproducen.

Análogos químicos. Estos incluyen suelos terrestres que son lo más similar al regolito marciano en término de sus propiedades químicas tales como: constante dieléctrica, potencial redox, pH, composición elemental y composición mineralógica. Esta clase de análogos es útil para probar y calibrar los instrumentos científicos así como los

procedimientos con la intención de interpretar las condiciones de formación del suelo.

Análogos mecánicos. Esta clase está representada por suelos o sitios que presentan las mismas propiedades mecánicas que el suelo marciano tales como: fuerza de cohesión, ángulo interno de fricción, etc. Estos materiales son útiles para el desarrollo de robots y sistemas de amortizaje.

Análogos físicos. Estos suelos comprenden materiales que presentan propiedades físicas similares como: tamaño y distribución de partículas, forma de las mismas, densidad, porosidad, contenido de agua y propiedades termofísicas. El uso en laboratorio de esos materiales podría clarificar el pasado y el presente de las interacciones entre el agua-suelo.

Análogos magnéticos. Estos materiales poseen propiedades magnéticas similares a las marcianas que incluyen a la susceptibilidad y saturación magnética.

Análogos orgánicos. Suelos casi estériles, son especialmente útiles en la simulación de suelos de bajo contenido de materia orgánica. Dado a que la búsqueda de vida pasada y/o presente en Marte es un de los objetivos más importantes en la exploración del planeta, muchos de los instrumentos en desarrollo para la detección de vida en la próximas misiones emplean este tipo de suelos para probar los instrumentos en busca de la detección de trazas de moléculas de interés biológico permite a los científicos e ingenieros evaluar la sensibilidad del instrumento a la funcionalidad en campo. [*Navarro-González et al., 2003, Cabane et al., 2004, Mattingly et al., 2004 y Bada et al., 2007*]

Existen ciertos lugares que han sido estudiados como análogos recurrentemente para el caso de Marte, entre ellos encontramos al: Desierto de Atacama en Chile, el desierto de Mojave (el Valle de la Muerte) en California, los valles secos de la Antártica, el río Tinto en España, el desierto de la Joya en Perú, la planicie de Panoche en California y al simulante de suelo marciano NASA Mars-1 (Tabla I.9) [*Farr, 2004*].

#### EL DESIERTO DE ATACAMA, CHILE.

Es el desierto más seco del mundo; de esta extrema aridez cabe resaltar su nivel bajo de erosión y acumulación de sales poco comunes como: percloratos, yodatos y nitratos en el suelo [Ericksen, 1981 y Böhlke et al., 1997] de las cuales se ha establecido recientemente que su origen es mayoritariamente atmosférico mediante estudios isotópicos [Ewing et al., 2006]. Su registro geológico de hiperaridez se remonta desde el mioceno [Clarke, 2006], con precipitación de unos cuantos milímetros por década [McKay et al., 2003]. Los estudios microbiológicos presentan una tendencia de diversidad heterotrófica bacteriana en relación con la cantidad de agua disponible y en la región más árida del desierto no se encontraron bacterias cultivables [Navarro-González et al., 2003].

#### EL DESIERTO DE MOJAVE, ESTADOS UNIDOS.

El desierto de Mojave en la región del valle de la muerte, en particular, es importante por la accesibilidad y la variedad de locaciones con procesos geológicos relevantes al estudio de Marte. Las cuencas de este desierto son un excelente análogo marciano ya que contiene un paleolago y evaporitas [Farr, 2004] compuestas de halita (sal de roca, NaCl), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y glauberita ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ) [Douglas, 2004].

#### LA ANTÁRTICA.

Los valles secos de la Antártica fueron durante muchos años los mejores análogos marcianos [Wentworth, 2005]. Estudiados por los procesos polares que incluyen el permafrost y el lavado de masas entre otros tipos de procesos geológicos [Farr, 2004]. Durante la preparación de los experimentos biológicos y químicos de la misión Vikingo y su posterior discusión, se utilizaron muestras de esta zona debido a la baja cantidad de materia orgánica y nula detección de organismos, como referencia de suelos marcianos [Biemann et al., 1979]. Los procesos geológicos y climáticos similares con Marte pueden resumirse en: temperaturas bajas en promedio ( $-20^\circ\text{C}$ ), fuertes vientos (desecantes), carencia de lluvia, escasas nevadas, presencia de sublimación, ciclos de hielo y deshielo, baja humedad, alta radiación solar y alto contenido de sales (suelos ricos en sulfuros y cloruros) [Wentworth, 2005].

**Tabla I.9.** Propiedades químicas, mecánicas, físicas, magnéticas y orgánicas de los principales suelos análogos marcianos. Adaptada de Marlow [2008].

	Mars-1	Satten Skon	Atacama	Mojave	Arequipa	Río Tinto
<b>PROPIEDAD QUÍMICA</b>						
Potencial redox			•		•	
pH		•	•		•	•
Conductividad eléctrica			•			
Volátiles	•			•		
Composición mineralógica	•	•	•	•	•	•
<b>PROPIEDADES MECÁNICAS</b>						
Fuerza de cohesión	•					
Ángulos de fricción interna	•					
<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>						
Tamaño de partícula	•	•				
Forma de partícula				•		
Densidad	•					
Densidad en bulto	•		•			
Porosidad	•					
Contenido de agua	•		•			
<b>PROPIEDADES MAGNÉTICAS</b>						
Saturación magnética		•				
<b>CONTENIDO ORGÁNICO</b>						
Contenido total de carbono			•	•		•
Abundancias moleculares	•	•	•		•	•
Bacterias cultivables	•	•	•			•

#### EL RÍO TINTO, ESPAÑA.

El río Tinto posee un ambiente extremadamente ácido (los pHs varían entre 1 y 5) con una alta concentración de metales pesados (3-20 g de hierro por litro de agua), sorprendentemente se encuentra una gran cantidad y variedad de vida en el río, donde la biomasa está compuesta por organismos unicelulares de eucariontes, arqueas y bacterias hierro-oxidantes, que han existido por más de 300,000 años [Amaral *et al.*, 2003]. El río Tinto es un modelo de cómo posiblemente se autoasocia el hierro en la generación de minerales biológicamente mediados, predominantemente dominado por la presencia del catión  $\text{Fe}^{+3}$ . Este sistema se propuso como un valioso análogo a los valles Meridiani en Marte [Fernández-Remolar, 2004].

La jarosita,  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , un sulfato hidratado de hierro y potasio es un mineral extenso en la naturaleza, relacionado sobre todo con la alteración de sulfuros presentes en los drenajes ácidos de minas [Dutrizac, 2000 y Stoffregen et al., 2000], con la actividad volcánica o pos-volcánica (alteración de rocas volcánicas en fumarolas ácidas) [Johnston, 1977 y Fulignati et al., 2002], o con la actividad hidrotermal con o sin la implicación de actividad bacteriana [Squyres et al., 2004].

La estabilidad de la jarosita en la Tierra por periodos geológicos importantes ocurre en regiones áridas porque en regiones húmedas rápidamente se descompone en oxihidróxidos de hierro. Recientemente se ha encontrado un afloramientos en la superficie de Marte. La presencia de este sulfato acuoso y su morfología de depósito sugieren una formación acuosa [Madden et al., 2004].

#### EL SIMULANTE DE SUELO MARCIANO NASA MARS-1

El simulante de suelo marciano NASA Mars-1 fue desarrollado específicamente para la investigación del suelo marciano, siendo la fracción menor de 1mm de ceniza volcánica intemperizada del cono del volcán Pu'u Nene, de una isla de Hawai. Es conocido como el análogo con propiedades espectrales similares al suelo marciano (en las regiones del visible, infrarrojo cercano y lejano del espectro electromagnético). La composición química del simulante concuerda de la composición del suelo marciano obtenidos por las misiones Vikingo y *Pathfinder* (Tabla I.10), que al ser encontrado en tres diferentes locaciones, se considera es globalmente distribuido por el viento [Allen, 1998 y Squyres et al., 2004]. Por lo que el NASA Mars-1 es considerado un buen modelo para la investigación de las propiedades químicas y físicas de los suelos marcianos.

La muestra de NASA Mars-1 está dominada principalmente por palagonita amorfa, las únicas fases minerales detectadas por PXRD son feldespato de plagioclasa y menormente magnetita. En Mössbauer de Hierro, se detecta magnetita, también trazas de hematita, olivino, piroxeno y vidrios. La proporción entre  $\text{Fe}^2$  y  $\text{Fe}^0$  es de 1/3 [Allen et al., 1997]. La principal diferencia entre el JSC Mars-1 y Marte, es que el simulante contiene  $4.1 \times 10^{-7}$  gramos de materia orgánica por gramo de suelo, provenientes de



microorganismos [Allen et al., 2000].

**Tabla I.10.** Comparación de la composición del suelo marciano obtenido por las misiones Vikingo y Pathfinder con el suelo simulante marciano NASA Mars-1. Tomado del Allen [1998].

Óxido	VL-1	VL-2	PathFinder	NASA Mars-1	
	Peso %*	Peso %*	Peso %†	Peso %¶	Peso %¶
SiO <sub>2</sub>	43	43	44	34.5	43.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.3	7	7.5	18.5	23.3
TiO <sub>2</sub>	0.66	0.56	1.1	3	3.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.5	17.8	16.5	12.4	15.6
MnO	N.A.	N.A.	N.A.	0.2	0.3
CaO	5.9	5.7	5.6	4.9	6.2
MgO	6	6	7	2.7	3.4
K <sub>2</sub> O	<0.15	<0.15	0.3	0.3	0.6
Na <sub>2</sub> O	N.A.	N.A.	2.1	1.9	2.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N.A.	N.A.	N.A.	0.7	0.9
SO <sub>3</sub>	6.6	8.1	4.9	N.A.	N.A.
Cl	0.7	0.5	0.5	N.A.	N.A.
<b>Total</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>89.5</b>	<b>79.3</b>	<b>100</b>

\* Difracción de fluorescencia de rayos X (promedio de 3 muestras).

† Espectrómetro de rayos X de partículas alfa.

¶ Difracción de fluorescencia de rayos X.

N.A. No analizado

## I.8. ANÁLISIS TÉRMICOS

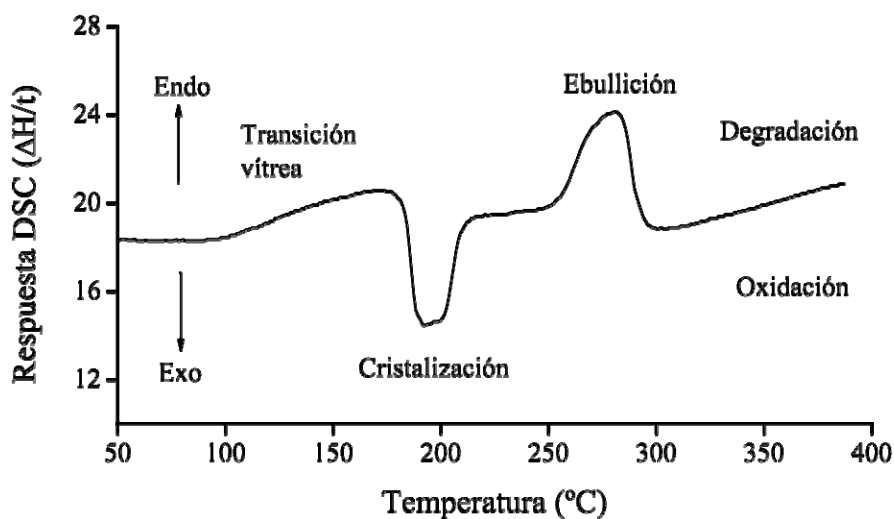
Los análisis térmicos comprenden un grupo de técnicas en las cuales se miden las propiedades físicas de una muestra en función de la temperatura, mientras la muestra es sometida a un predeterminado programa de calentamiento o enfriamiento. [Heminnger y Sarge, 1998]

La mayoría de los métodos analíticos dan un resultado específico del compuesto que se está investigando, por ejemplo el espectro IR del poliestireno es específico del material y depende muy poco de la preparación de la muestra, del instrumento o del tiempo empleado para realizar las medidas. Sin embargo, los métodos térmicos son mucho menos específicos para cada compuesto y los resultados obtenidos varían con las condiciones concretas usadas en cada experimento. La razón de esto puede resumirse en la naturaleza dinámica de los procesos involucrados; la señal generada por los sensores va a depender de la extensión y la velocidad de reacción o del proceso involucrado; la

transferencia de calor por conducción, convección o radiación y la interacción de la muestra con los alrededores va a influir en los resultados obtenidos [Heminnger y Sarge, 1998].

### I.8.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC por sus siglas en inglés, es un técnica experimental de medición de las energías necesarias para establecer un equilibrio entre la temperatura de una sustancia de prueba S (y/o sus productos de reacción) y un material inerte de referencia R, cuando las dos muestras son sometidas a un programa térmico idéntico, que puede ser calentamiento, enfriamiento o un isotérmico. Por lo que la DSC mide la cantidad de energía absorbida (en un evento endotérmico) o liberada (en un evento exotérmico) (Figura I.19).



**Figura I.19.** Representación gráfica de los principales procesos observables en calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El DSC permite medir calores de reacción, calores de transición, o el flujos de calor y sus cambios de temperaturas características, al ser rápidamente medidos en pequeñas cantidades, en el rango de miligramos, y en amplios rangos de temperatura y con una alta precisión la cual es suficientemente alta para el respectivo propósito. En la Tabla I.11 se recopilan las principales mediciones que se pueden realizar en DSC en ambas de sus modalidades [Höhne et al., 2003].

**Tabla I.II.** *Compilación de procesos observables por calorimetría diferencial de barrido, DSC. Tomado de Höhne et al., 2003.*

PROCESO	EXOTÉRMICO	ENDOTÉRMICO
Transición sólido-sólido	•	•
Cristalización	•	
Fusión		•
Vaporización		•
Sublimación		•
Adsorción	•	
Desorción		•
Secado (Remoción de solvente)		•
Descomposición	•	•
Reacciones en estado sólido	•	•
Reacciones sólido-líquido	•	•
Reacciones sólido-gas	•	•
Polimerización	•	
Reacciones catalíticas	•	

### I.8.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS (TGA)

La termogravimetría, o TG, se define como la técnica en la que se mide el peso de una muestra en función al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. El programa de Temperatura (T) puede mantenerse a T constante (isotérmico), calentamiento a velocidad constante (el más habitual junto al isotérmico) y enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N<sub>2</sub>, aire, Ar, CO<sub>2</sub>. También se usan H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, o SO<sub>2</sub>.

Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica. En ella se presenta el peso (en valor absoluto o en porcentaje) en el eje Y a la temperatura o al tiempo en el eje X. En este caso las unidades son % y T en °C. Al mismo tiempo se suele representar la curva

DTG, que es la primera derivada de la curva TG frente al t o a la T, es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. Las unidades por tanto serán  $\% \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$  o  $\text{mg} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ . La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad las T inicial y final de los procesos, además permite detectar la presencia de procesos solapados. Un parámetro importante en las curvas DTG es la T del máximo que es la T de máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad del proceso en general.

### I.8.3 ANÁLISIS DE GASES EVOLUCIONADOS (EGA)

Acoplamiento de DSC y/o TGA con el análisis de gases evolucionados (EGA) permiten el monitoreo simultáneo de cambios en la relación de masa/carga ( $m/z$ ) en función de la temperatura y la caracterización de los productos volátiles formados como resultado de la desorción o descomposición mientras la muestra se calienta en un programa controlado de temperatura [Morgan *et al.*, 1988]. El proceso se lleva a cabo en intervalos de temperaturas que van desde  $300^\circ\text{C}$  hasta  $1200^\circ\text{C}$ , que se emplea para realizar la ruptura y fragmentación de una sustancia para su posterior detección, cuantificación e identificación. Una de la fortaleza de la técnica es producir una curva de concentración en función del tiempo y temperatura de una mezcla compleja de sustancias o de un microorganismo, proporcionando información cualitativa y un patrón de la muestra en estudio [Snyder, 2005].

Un instrumento ideal de análisis de gases evolucionados (EGA) podría proveer un registro de temperatura, o tiempo, de la aparición o desaparición de todos los compuestos evolucionados juntos con su identificación, a pesar de que los actuales instrumentos pueden monitorear continuamente la productos evolucionados en fracciones de segundo, su capacidad completa sólo se exige cuando la composición del gas desprendido es una mezcla realmente compleja [Koel *et al.*, 1997]. Por lo que un acoplamiento con un sistema de cromatografía de gases podría ayudar a la elucidación de la mezcla desprendida de la muestra en un rango determinado de temperatura, separando sus componentes individuales, logrado así la identificación y cuantificación de éstos [Karathanasis, 2008].

La selección del gas acarreador se determina de acuerdo con el enfoque del experimento, la reactividad con la muestra, el costo, la disponibilidad, la pureza, la densidad y la conductividad térmica del mismo [Reading, 1998].

La mayor parte de los experimentos en minerales se realizan en atmósferas inertes (N<sub>2</sub> o He) en el afán de suprimir la oxidación de orgánicos presentes en la muestras de sedimentos. Esto permite una mejor resolución de la deshidratación o deshidroxilación en los rangos de temperatura en los que las reacciones exotérmicas donde la oxidación del carbono puede interferir con la oxidación de los hidróxidos o oxihidróxidos de hierro seguida por la deshidroxilación, interfiriendo en las mediciones de peso o flujo de calor [Reading, 1998].

#### I.8.4. PIRÓLISIS ANALÍTICA

La pirólisis se define como el rompimiento de una macromolécula en fragmentos pequeños usando solamente energía térmica. El comportamiento de las macromoléculas a elevadas temperaturas es dependiente de la fuerza relativa de unión de los enlaces que constituye a la molécula [Wampler, 1999].

La mayor parte de la degradación de las moléculas es el resultado de reacciones de radicales libres iniciadas por el rompimiento del enlace, y los productos de estas reacciones son reflejo de la estructura molecular, estabilidad de los radicales libres, de las sustituciones y rearreglos internos [Wampler, 1999].

Es importante comentar que las macromoléculas se rompen en forma característica y que otra muestra de la misma molécula calentada a la misma temperatura se romperá exactamente de la misma manera, haciendo que el análisis de los productos de degradación sea reproducible para el estudio de la macromolécula original [Wampler, 1999].

Una molécula puede empezar a degradarse cuando la temperatura sea suficiente para romper algún enlace, pero a temperaturas relativamente bajas, la degradación podría ser muy lenta para ser analíticamente útil. A altas temperaturas la molécula está sujeta a demasiada energía y se degradaría excesivamente rápido, creando solamente fragmentos muy pequeños y frecuentemente inespecíficos. El punto clave en la pirólisis analítica es seleccionar una temperatura en la cual la macromolécula se degrada dando fragmentos característicos, pero lo suficientemente rápida para poder analizar los fragmentos por otras técnicas. Los pirolizadores pueden calentar hasta temperaturas de 1400°C, pero la mayoría del trabajo analítico se realiza usando temperaturas entre 500°C y 800°C [Wampler, 1999].

#### PIRÓLISIS/CROMATOGRAFÍA DE GASES

La pirólisis (Pir) desde hace décadas ha sido empleada como técnica analítica, precedente aún a la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (CG/EM) y a la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), pero al conjuntarla con la habilidad de la cromatografía de gases (CG) de separar y analizar los productos de pirólisis convierte a la pirólisis-cromatografía de gases (Pir-CG) en una poderosa combinación de análisis para la caracterización de materiales [Wampler, 1999].

La pirólisis permite a la cromatografía de gases analizar sustancias y muestras que no son volátiles que por si misma no podría, creando compuestos volátiles de estos materiales. Por lo que la combinación de la pirólisis con la cromatografía de gases puede ser utilizada como herramienta de rutina por los científicos, permitiendo analizar una mayor diversidad de muestras [Wampler, 1999].

#### I.8.5. ANÁLISIS TÉRMICOS DE MATERIAL ORGÁNICO EN SUELOS

La aplicación de los análisis térmicos en la investigación del suelo ha proporcionado indicadores de la cantidad, la naturaleza de la materia orgánica y la actividad microbiana [Barros *et al.*, 2007]. Algunos de éstos indicadores permiten desarrollar estudios en términos de energía y la eficiencia de conversión de carbono en modelos termodinámicos

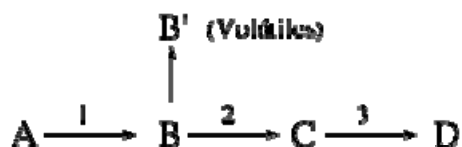
[Barros y Feijóo, 2003]. Estos indicadores también son sensibles a las condiciones físicas, químicas y medio ambientales y proporcionar información relativa a la capacidad del suelo para actuar como sumidero de carbono [Barros *et al.*, 2008].

El comportamiento termolítico de los biomateriales principalmente depende de su composición química y estructural. El grado de cristalinidad y polimerización de los materiales originales definen el patrón de descomposición térmica de éstos. Adicionalmente a los factores anteriores, los parámetros cinéticos experimentalmente obtenidos también dependen de las condiciones específicas en las que se realice la termólisis, las cuales incluyen; temperatura, rampa de calentamiento, presión, tamaño de partícula, atmósfera y la presencia de ceniza o depósitos minerales dentro de los sustratos [Fisher *et al.*, 2002, DeLapp y LeBoeuf, 2004].

Es ampliamente aceptado que el rango principal de termólisis de biomasa, o materia orgánica, en general ocurre entre los 200°C a 400°C, lo cual resulta en la volatilización en masa de fragmentos de la descomposición, así como en la formación de un residuo sólido carbonizado, representado en la figura I.20 como el proceso 1. Una vez que la temperatura aumenta por encima de 400°C, los fragmentos continúan evolucionando lentamente, y así como el residuo carbonizado sufre más transformaciones químicas y físicas. este proceso puede presentar múltiples procesos de descomposición, ver figura I.20 [Fisher *et al.*, 2002].

Puede que esto no sea importante en el esquema general de la descomposición de materia orgánica, sin embargo, puede ser muy importante en términos de comprensión de la química detrás de la formación de aromáticos a temperaturas tan bajas como 450°C. Por ejemplo, la distinción entre la gasificación o la combustión de la biomasa, es complicada ya que ambos procesos producen partículas sólidas y volátiles, lo que limita la capacidad de la evaluación de la pirólisis a bajas temperaturas. Sin embargo, los procesos latentes son algo diferente, de acuerdo cada compuesto volátil de los productos es separado de las partículas sólidas a una temperatura inferior. Esta separación de

productos sólidos y volátiles es la clave para entender el o los mecanismos de formación de ciertos hidrocarburos distintos a temperaturas altas [Fisher et al., 2002].



**Figura I.20.** Representación grafica de un mecanismo de reacción termolítica, donde se representa el proceso de formación de productos en función de los diferentes procesos sucesivos durante la termólisis. Adaptado de Fisher et al., 2002.

Métodos espectroscópicos acoplados a los análisis térmicos como la RMN de  $^{13}\text{C}$  y IR-TF permiten observar el ambiente químico de los átomos de carbono e hidrógeno y revelar los grupos funcionales de que están compuestos en tiempo real cuando los compuestos volátiles son generados. Mientras que los métodos de degradación química y térmica son usualmente usados para elucidar las estructuras de los monómeros o de los bloques de los que están constituidas estas sustancias de alto peso molecular. En caso la pirolisis (Pir) en combinación de la cromatografía de gases (CG) y la espectrometría de masas (EM) ha probado ser una herramienta útil para la caracterización molecular de macromoléculas sintéticas o naturales [Simmonds et al., 1970].



## **OBJETIVO DEL PROYECTO**

La caracterización y cuantificación de la materia orgánica contenida en suelos terrestres cuyas condiciones ambientales, geológicas y biológicas o una combinación de éstas análogan a las observadas en Marte, mediante análisis térmicos acoplados a espectrometría de masas.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Elaboración de una biblioteca de termovolatilización/espectrometría de masas de sustancias orgánicas, inorgánicas y biológicas de interés astrobiológico.
2. Caracterización térmica de análogos marcianos por termovolatilización/espectrometría de masas de diferentes ambientes tipo marciano en la Tierra.
3. Estudio del efecto de matriz en la termovolatilización de materia orgánica en suelos y minerales relevantes al suelo marciano.
4. Caracterización química y termoquímica del simulante de suelo NASA Mars-1 como modelo general de los suelos marcianos.
5. Caracterización química y termoquímica de jarositas naturales y sintéticas como modelo de ambientes acuosos marcianos.
6. Determinación del origen biótico, abiótico o diagenético de jarositas por termovolatilización/espectrometría de masas.

### III. MATERIAL Y MÉTODOS

#### III.1. REACTIVOS

Todos los reactivos empleados durante la realización de la investigación fueron de la mayor pureza comercialmente disponible, y fueron adquiridos en México de Sigma-Aldrich S.A. de C.V. y Merck Chemicals. La hematita y magnetita fueron adquiridos de Silvita S.A. de CV. La muestra liofilizada de E. Coli DH5Alfa fue obtenida de Invitron con el siguiente genotipo linaje F-  $\phi$ 80dlacZM15 (lacZYA-argF)U169 deoR recA1 endA1 hsdR17(r k-, m k+) phoA supE44 thi-1 gyrA96 relA1  $\lambda$ .

#### III.2 RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras de suelos fueron colectadas a 10 cm de la superficie, en una cantidad aproximada de 500 g de la capa superior del sedimento, fueron recolectadas con espátulas de polietileno estériles y empacadas en bolsas estériles de polietileno (Whirlpak™). Las muestras fueron almacenadas a temperatura ambiente hasta el momento del análisis.

La muestra de los valles secos en la región de las terrazas Linnaeus en el área de McMurdo fue colectada en enero del 1985, la cual fue proporcionada por el Dr. Christopher McKay, (NASA, Ames Research Center). El suelo de la parte superficial de las glaciares del macizo Otway en las montañas Grosvenor en el cinturón transantártico fue colectado en enero del 2006 por la Dra. Monika Kress, (NASA, Ames Research Center). La muestra #726 fue colectada en Coalsack Bluff al oeste del cinturón transantártico por E. Cameron en noviembre del 1969. El suelo simulante marciano es distribuido por el centro espacial Johnson de la NASA, constituido por un tipo de basalto intemperizado conocido como palagonita y fue colectado del cilindro del cono sur del volcán Pu'u Nene en Hawaii [Allen *et al.*, 1998]. El resto de las muestras fueron colectadas por el Dr. Rafael Navarro González, y los datos de las muestras se concentran en la Tabla III.1.

**Tabla III.1.** Posicionamiento geográfico de muestras analizadas

MUESTRA	CLAVE	POSICIÓN		FECHA DE RECOLECCIÓN
		Latitud (N)	Longitud (O)	
Desierto de Atacama				
Yungay	AT0203a	-28° 7' 4.5"	69° 51' 58.8"	Octubre 2002
Viñedos	AT0222	-28° 7' 4.5"	69° 55' 8"	Octubre 2002
La joya	PC0306	-16° 44' 23.3"	72° 2' 6.4"	Abril 2003
Desierto de Mojave	DV0210	35° 1' 29.3"	118° 0' 41.1"	Mayo 2002
Desierto del Sahara	SA0501	21° 54' 4.3"	22° 41' 18.8"	Octubre 2005
	SA0502	22° 41' 57.7"	25° 52' 17.6"	Octubre 2005
	SA0503	21° 54' 4.3"	22° 41' 18.8"	Octubre 2005
Río Tinto	RT0401	37° 43' 28.4"	6° 33' 43.1"	Agosto 2004
Valle de Panoche	PA0401	36° 37' 22.8"	120° 39' 38.4"	Diciembre 2004

### III.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

La purificación de los minerales ricos en hierro fue realizada en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS), de la UNAM, utilizando un separador por barrera magnética modelo FB-1 (Frantz Co. Inc.) y por el método de separación por líquido pesado, empleando una solución de alta densidad de politungstenato de sodio como medio. Los minerales fueron limpiados adicionalmente con baños ultrasónicos en agua bidestilada. Su pureza fue confirmada por difracción de rayos X de Polvos (PXRD, por sus siglas en inglés) y por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDAX).

La preparación de muestras de suelo libres de materia orgánica se realizó mediante una extracción exhaustiva en un equipo Soxhlet, empleando una mezcla diclorometano: metanol (2:1), el proceso fue monitoreado por TV/EM y Pir-CG/EM de hasta que no se observaron fragmentos orgánicos.

En el caso de muestras dopadas con materia orgánica, el compuesto dopante (soluto) es pesado en una balanza analítica Ohaus Analytical Plus, posteriormente es agregado y pesado conjuntamente con el suelo a dopar (disolvente) de manera que se obtenga la proporción deseada, la cual fue homogenizada físicamente por mezcla y molido en un mortero de ágata. Para los experimentos donde se requirió una serie de concentraciones ésta se preparó por dilución a partir de una muestra de mayor concentración.

### III.4. ANÁLISIS INSTRUMENTAL

#### III.4.1. TERMOVOLATILIZACIÓN/ESPECTROMETRÍA DE MASAS (TV/EM)

La preparación de las muestras de suelos para los análisis de termovolatilización/EM y de Pirólisis-Cromatografía de gases/EM se realizó de la siguiente manera: la muestra de suelo fue homogenizada en un mortero de ágata, al término del proceso, el suelo pulverizado se introdujo a un tubo de cuarzo de 2×20 mm (diámetro y largo, respectivamente), aproximadamente entre 0.05 a 0.01 g de muestra, al que previamente había sido cubierto uno de los extremos con lana de cuarzo, una vez llenado el tubo de cuarzo con la muestra, se cubrió el otro extremo con lana de cuarzo. Los tubos de cuarzo, la lana de cuarzo, los instrumentos de manipulación y llenado eran previamente calcinados a 450°C por 10 horas para eliminar la contaminación de materia orgánica por estos materiales.

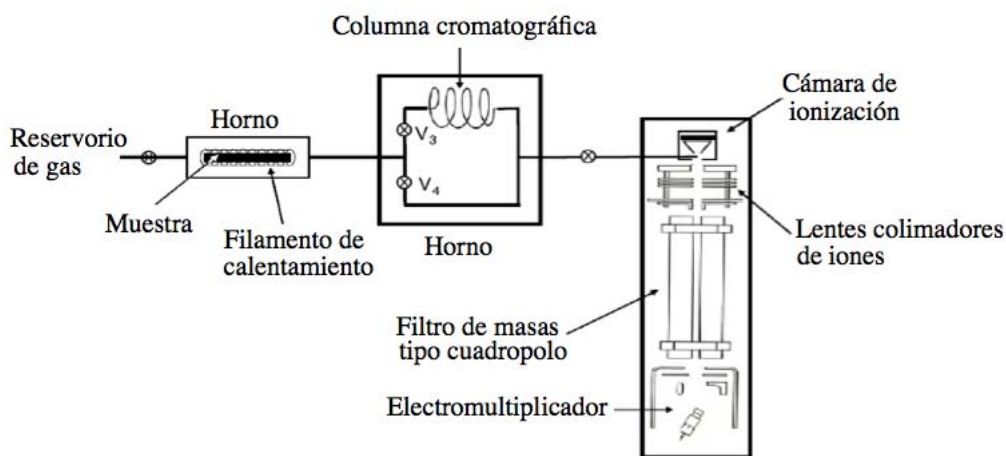
El tubo de cuarzo con la muestra se insertó dentro de la bobina de platino de la probeta del pirolizador, que posteriormente, esta era introducida y sellada en la cámara de pirolización, a la cual se le desplazó el aire y la humedad mediante un flujo continuo de helio o hidrógeno, durante tres minutos ( $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ). La temperatura de la cámara de pirolización fue de 200°C, al término del proceso, la muestra se encontraba lista para ser sometida a termovolatilización o pirólisis según el caso. El pirolizador empleado fue un Pyroprobe 2000 de CDS Analytical, Inc. del tipo de filamento de calentamiento (platino), operable desde temperatura ambiente hasta 1400°C con la capacidad de controlar las velocidades de calentamiento desde  $0.1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $1000^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La temperatura máxima de la cámara de pirólisis es de 200°C, construida de acero inoxidable.

En la termovolatilización, al término de la evacuación la muestra era calentada siguiendo un programa de temperaturas que comenzaba a 30°C e inmediatamente era sometida a una programa de calentamiento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta llegar a la temperatura de 1200°C, donde permanecía así durante un minuto. Los gases producidos durante la termovolatilización eran transportados al espectrómetro de masas en forma continua mediante un flujo de helio o hidrógeno de  $1.5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Las temperaturas de las líneas de transferencia se encontraban a 250°C. El espectrómetro de masas funcionó en modo de

barrido continuo de masas (SCAN) de 10 a 250  $m/z$ , en el modo de impacto electrónico a 70 eV, (Figura II.1), los espectros obtenidos fueron comparados con la librería Wiley 138 y la librería NIST versión 5.0, para su identificación.

Al término de cada muestra procesada en el pirolizador se realizaba un proceso de limpieza de la probeta de pirólisis, que constaba de tres ciclos de calentamiento a 1200°C durante un minuto y una purga con helio por 3 minutos, con la finalidad de eliminar cualquier contaminación que pudiese haber quedado del análisis anterior.

En la figura III.1 se esquematiza el sistema experimental de análisis térmico empleado, este arreglo permite hacer el estudio de termovolatilización como pirólisis/cromatografía de gases, ambas acopladas a espectrometría de masas, Cabe resaltar que con un simple cambio entre una línea de transferencia y una columna cromatográfica se obtienen informaciones complementarias y coherentes entre ellas, debido a que poseen el mismo dispositivo de termovolatilización o pirólisis, según el programa térmico (velocidad de calentamiento) y el mismo detector, por lo que se obtienen adquisiciones correlacionables con la misma sensibilidad del instrumento.



**Figura III.1.** Representación esquemática del sistema acoplado utilizado para análisis de volátiles por metodologías térmicas acopladas a espectrometría de masas.

#### III.4.2. TERMOCROMATOGRAFÍA ACOPLADA A GASES/ESPECTROMETRÍA DE MASAS (TV-CG/EM)

La preparación de la muestra e inserción al pirólizador, previo al programa de temperaturas se realizó de igual manera que para termovolatilización/espectrometría de masas, antes descrita en el método de termovolatilización.

El programa térmico empleado para la pirólisis comenzaba con un calentamiento rápido a 200°C permaneciendo a esa temperatura durante 10 segundos que posteriormente fue incrementado hasta 750°C mediante una rampa de calentamiento de 10°C·mseg<sup>-1</sup>. La pirolización concluía con un paso de homogenización por un minuto, al término de éste, se procedía a la inyección al cromatógrafo. A diferencia de la termovolatilización donde los volátiles generados eran transferidos continuamente al espectrómetro de masas.

Los gases generados por la pirólisis fueron inyectados al cromatógrafo de gases Hewlett Packard serie 5890 acoplado a un espectrómetro de masa del tipo cuádrupolo (5889B), el equipo tenía instalada una columna Pora-BOND Q de sílica fundida con fase estacionaria de vinil-estireno. de 50 m de longitud, con diámetro exterior de 0.45 mm y 0.32 mm de interior, con un grosor de película de 5 µm. El programa cromatográfico presentó las siguientes características: temperatura del inyector de 250°C, relación de split de 8.68:1, rampa de calentamiento iniciando a 50°C con un aumento de 12°C·min<sup>-1</sup>, hasta alcanzar la temperatura de 250°C, tiempo de análisis es de 30 min, las temperaturas en las zonas de transferencia como en el detector fueron de 250°C. El programa del espectrómetro de masas funcionó en modo de barrido continuo de masas (SCAN) de 45 a 100 *m/z*, en impacto electrónico a 70eV (Figura II.1), los espectros obtenidos fueron comparados con la librería Wiley 138 y la librería NIST versión 5.0, para su identificación.

#### III.4.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El análisis térmico de las muestras fue realizado en un analizador Q600 series de TA Instruments, con las siguientes condiciones. El tamaño de la muestra fue entre 5 a 10 mg,

corrida en una atmósfera inerte de nitrógeno (99.999%) a un flujo de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . La calibración del instrumento fue realizada empleando estándares de indio, zinc, antimonio oro y plata, adicionalmente la calibración de la línea base fue realizada bajo las mismas condiciones para compensar el efecto de flotación.

#### III.4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS

Los patrones de difracción de rayos X de las muestra fueron obtenidas a temperatura ambiente usando un difractómetro D-5000 Siemens, operado a 40 kV y 30 mA con una longitud de onda de  $1.5435 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) filtrada por níquel. Adquirida de  $20^\circ$  a  $120^\circ$  en ángulos  $2\theta$ , en pasos de  $0.028^\circ$ . Los difractogramas fueron caracterizados por comparación con bases de datos como JCPDS (Comité adjunto de estándares de difracción de polvos) y la base de espectros del proyecto RRUFF [Downs, 2006]

#### III.4.5. ANÁLISIS ELEMENTALES Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Los análisis elementales se obtuvieron en un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X acoplada a un microscopio electrónico 5900 LV Jeol. Todas las mediciones fueron obtenidas a temperatura ambiente.

### III.5. SÍNTESIS DE JAROSITAS

#### III.5.1. SÍNTESIS ABIÓTICA DE JAROSITAS

Para obtener las jarositas sintéticas de amonio, sodio y potasio fueron preparadas por co-precipitación de sus correspondientes hidróxidos. Se disolvieron 0.1 moles de las sales (o solución en el caso del hidróxido de amonio) y 0.02 moles de sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en 100 ml a  $95^\circ\text{C}$ . Las soluciones fueron agitadas continuamente por cuatro horas en una placa de calentamiento. Los precipitados fueron lavados vigorosamente con agua bidestilada y liofilizados. El exceso en la concentración de los hidróxidos fue para minimizar la sustitución de los cationes deseados por el catión hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) y así obtener los minerales deseados [Baron y Palmer, 1996]. La identidad y pureza de las jarositas fueron determinadas por difracción de rayos X de polvos.

### III.5.2. SÍNTESIS BIOLÓGICA DE JAROSITAS

Las jarositas biológicas fueron proporcionadas por el Dr. Alberto González Fairén (NASA, Ames Research Center). El método empleado en su síntesis es propuesto por Daoud y Karamanev [2006]. La identidad y pureza de las jarositas fueron determinadas por difracción de rayos X de polvos.



## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### IV.1. ELABORACIÓN DE UNA BIBLIOTECA DE TERMOVOLATILIZACIÓN/ ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE SUSTANCIAS ORGÁNICAS, INORGÁNICAS Y BIOLÓGICAS DE INTERÉS ASTROBIOLÓGICO.

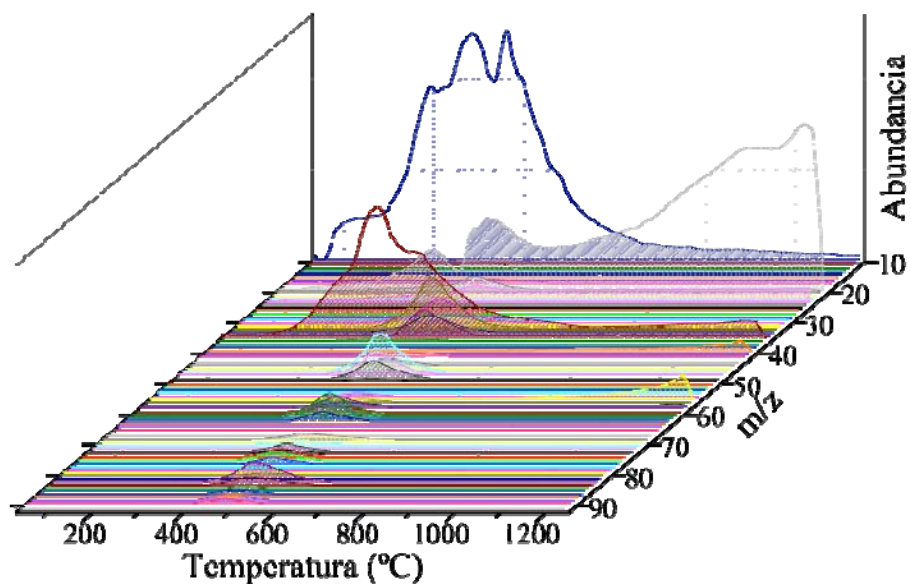
La termovolatilización (TV) es un método de preparación de muestras reproducible y de fácil uso [Morgan *et al.*, 1988] y ha sido empleado anteriormente en diversas misiones espaciales para el análisis de compuestos orgánicos en suelos marcianos; la primera de ellas fueron los Vikingo [Biemann *et al.*, 1977], seguida por las fallidas Mars Polar Lander [Boyton *et al.*, 2001] y el Beagle 2 [Wright *et al.*, 2003] y luego empleada por el Fénix [Hoffman *et al.*, 2005]. Actualmente, se tiene proyectado su uso en las misiones Mars Science Laboratory [Mahaffy *et al.*, 2005] y ExoMars [Bada *et al.*, 2005 y Evans-Nguyen *et al.*, 2008].

El proceso de termovolatilización consiste en la desorción, volatilización o producción de compuestos en fase gaseosa de una matriz sólida durante un proceso térmico, estos gases al ser analizados en forma continua, aportan información acerca de la composición química del compuesto o mezcla original y del sustrato que los contenía. La información obtenida de este método relaciona a la temperatura y la forma de la evolución de una fracción gaseosa con la caracterización química de ésta durante el proceso térmico. Las representaciones gráficas de estos resultados se les conoce como termogramas [*por ejemplo: Koel et al.*, 1997 y *DeLapp y LeBoeuf*, 2004a y b].

La elaboración de una biblioteca de termovolatilización fue un paso previo necesario para el estudio de la conducta de la materia orgánica (MO) contenida en los diferentes análogos de suelo marciano, así como, el comportamiento termoquímico de estos, ya que los suelos son conocidos por ser muestras complejas, formados por mezclas heterogéneas de minerales y material orgánico [Xie y Pan, 2001 y DeLapp y LeBoeuf, 2004a]. Por lo que fue necesario primero estudiar el comportamiento térmico de sustancias puras y algunos minerales antes de proceder al análisis de muestras más complejas, esto debido principalmente a dos razones: la primera obedece a que los patrones de masas obtenidos por termovolatilización/espectrometría de masas (TV/EM) difieren significativamente de

los obtenidos por inserción directa o por cromatografía, como mecanismos de introducción de muestra al espectrómetro de masas, ya que esta metodología libera a los compuestos o los fragmentos de éstos en función de la temperatura y de la velocidad de calentamiento, por ende las abundancias de cada fragmento varían en función del programa térmico empleado. Esto es observado principalmente para compuestos orgánicos [Yariv, 1990 y Maciejewski, 1992]. La segunda se relaciona con las variables experimentales en las que se realiza la TV, ya que variaciones en la combinación entre la velocidad de calentamiento, la velocidad del flujo del gas de acarreo y la naturaleza química de éste, provocando cambios: en la forma, inicio de termovolatilización y de intensidad de las señales obtenidas [Maciejewski, 1992].

Un termograma obtenido por TV/EM se ejemplifica en la figura IV.1, se puede representarse como una proyección tridimensional, constituida por las variables: temperatura, relación masa/carga ( $m/z$ ) y la abundancia, por lo que interpretación de éstos análisis se describen en función de la interacción de éstas.



**Figura IV.1.** Representación tridimensional de un termograma, donde se esquematiza la evolución o producción de diferentes compuestos en función de la temperatura, observables como sus fragmentos en  $m/z$ .

En la figura IV.1 también se puede observar que la interpretación de determinados

fragmentos (uno o varios), se deben estudiar como procesos separados, ya que sus abundancias y temperaturas de evolución máximas difieren de otros patrones de evolución en una muestra durante el análisis, por lo que deben considerarse como procesos independientes.

La biblioteca de termovolatilización se encuentra dividida en sustancias orgánicas e inorgánicas (Tablas IV.1 y 2, respectivamente), comprende un conjunto de sustancias puras de naturaleza orgánica, inorgánica y de origen biótico de interés astrobiológico para el planeta Marte, ya sea que han sido detectados o son esperados.

En la Tabla IV.1 se resume la temperatura de volatilización y descomposición (TVD) de compuestos orgánicos puros y microorganismos, recopilando los iones característicos en el rango de descomposición para cada una de ellas al ser analizadas por TV/EM; se presentan los fragmentos detectados como su relación masa/carga ( $m/z$ ) y en paréntesis la abundancia porcentual en la son observados. En la tabla se reportan sólo los fragmentos con abundancia mayor al 1% en la temperatura de máxima volatilización de la sustancia.

Varios tipos de sustancias orgánicas fueron analizadas por TV/EM: ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, aminoácidos, amidas, purinas, pirimidinas, carbohidratos simples, nucleósidos, nucleótidos, ácidos nucleicos, polipéptidos, polisacáridos y los hidrocarburos policíclicos aromáticos, adicionalmente un microorganismo, *escherichia coli* DH5 $\alpha$ , también fue analizado por esta técnica.

La selección de los compuestos orgánicos se basó en estimaciones de la presencia de éstos en los suelos marcianos que en orden de importancia son: compuestos volátiles de bajo peso molecular (hidrocarburos, ácidos alquílicos y peroxi-ácidos); compuestos de peso molecular medio (hidrocarburos, ácidos alquílicos, alcoholes, aminoácidos, purinas) y componentes macromoleculares (Kerógeno, oligo- y polipéptidos) [Westall *et al.*, 2000]. Los que podemos clasificar en dos grandes tipos de acuerdo con su supervivencia a grandes periodos geológicos en: lábiles, relacionados con procesos bióticos recientes y

en recalcitrantes, relacionados a su biosíntesis en periodos geológicos anteriores [Simonié, 2004 y Summons et al., 2008].

La mayoría de los compuestos orgánicos se descomponen térmicamente a temperaturas bajas entre 120°C a 500°C, considerados como termolábiles, mientras que existen otros que se descomponen en temperaturas mucho más altas entre 500°C a 1000°C, de carácter termoestable, como carboxilatos (sales de ácidos carboxílicos) y bases nitrogenadas de los ácidos nucleicos [Smykatz-Kloss et al., 2003 y Barros et al., 2007]. Por otro lado, existen otro tipo de compuestos orgánicos que se descomponen en ambos intervalos de temperatura, en particular organofosforados, los cuales muestran ambas fases de descomposición entre 200°C a 500°C y de 850°C a 1100°C.

Las relaciones  $m/z$  características de los fragmentos de compuestos orgánicos y el microorganismo son: 17, 27, 29, 30, 40, 41, 43, 77, 78, 94, 95, 96, 100 y 101. Estos fragmentos de masas se originaron por la ionización de las moléculas o fragmentos de estas, que fueron liberadas por el proceso térmico, en el modo de ionización de impacto electrónico, así como por su subsecuente fragmentación en la cámara de ionización del espectrómetro de masas, resultando en la formación de fragmentos de masas adicionales o secundarias. Adicionalmente, se comparó a los espectros obtenidos para cada uno de ellos en su máxima evolución con bibliotecas de espectrometría de masas que compilan los espectros de compuestos puros a 70 eV como son la Wiley 138 y NIST versión 5.0.

Se analizaron un conjunto de sustancias inorgánicas y minerales por TV/EM como: carbonatos, percloratos, sulfatos, óxidos, minerales de hierro, sales sódicas de nitritos, nitratos, fosfatos y un aluminosilicato. La descomposición térmica de estas ocurre principalmente a altas temperaturas (<400°C) dada su naturaleza inorgánica, con excepción de algunas sales (por ejemplo sulfatos y el fosfato) que presentan un proceso multietapas de descomposición que comienza alrededor de 250°C, en el cual se puede distinguir al menos dos etapas principales de descomposición por esta técnica (Tabla IV.2).

**Tabla IV.1.** Compendio de compuestos orgánicos y biológicos analizados por TV/EM.  
Adaptado de Navarro-González et al., 2009.

COMPUESTO	FORMULA	P <sub>M</sub> (g)	T <sub>Desc.</sub> (°C)	FRAGMENTOS PRINCIPALES, m/z (%)
Sulfanamida	H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	96.11	330-550	93(100) 64(57) 66(34) 48(20) 92(11) 94(7)
Urea	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	60.07	244-288	43(100) 42(20) 44(6)
Ácido Glicólico	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	76.05	404-554	44(100) 43(41) 45(10) 42(5)
D/L Alanina	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	89.10	330-390	44(100) 56(11) 45(8) 46(2)
Ácido Oxálico	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90.03	430-500	44(100)
Uracilo	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	112.09	570-1100	43(100) 41(99) 28(74) 40(53) 42(30) 44 (29) 27(24) 31(21) 29(18) 38(12) 26(9) 53(8) 14(6) 69(5)
Adenina	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub>	135.13	630-1100	27(100) 26(16) 52(11)
Arabinosa	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	150.13	316-527	44(100) 43(30) 114(23) 41(14) 55(13) 45(10) 42(8) 86(8)
D-Xilosa	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	150.13	230-650	44(100) 96(63) 95(60) 43(26) 41(11) 42(8) 67(7) 68(7) 45(6)
Benzoato de sodio	NaC <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	144.11	508-718	78(100) 77(24) 52(13) 51(11) 44(9)
α-D-Glucosa	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180.16	342-590	44(100) 43(23) 55(10) 53(9) 45(8) 68(7) 41(7) 95(6) 54(6) 110(5) 42(5)
Uridina	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	244.20	250-430	18(100) 44(53) 43(38) 96(37) 95(29) 114(27) 29(25) 17(23) 39(20) 55(13) 42(12) 58(9) 30 (9)
Uridina-5' -difosfato	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> P <sub>2</sub>	404.16	130-430	104(100) 77(49) 18(36) 44(20) 50(16) 76(11) 51(11) 17(9) 52(7) 75(7) 79(7) 105(5) 26(5) 28(100) 124(97) 27(39) 2(17) 26(6) 93(5)

**Tabla IV.1. (Continuación)** Compendio de compuestos orgánicos y biológicos analizados por TV/EM. Adaptado de Navarro-González et al., 2009.

COMPUESTO	FORMULA	P <sub>M</sub> (g)	T <sub>Desc.</sub> (°C)	FRAGMENTOS PRINCIPALES, m/z (%)
Adenosina	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	267.24		18(100) 44(55) 43(39) 96(34) 95(31) 29(28) 17(25) 39(24) 55(12) 42(11) 30 (10)
Guanosina-5' -difosfato	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>11</sub> P <sub>2</sub>	443.20	270-430 930-1130	44(100) 18(87) 43(40) 17(18) 95(15) 96 45(12) 39(9) 29(7) 60 28(6) 42(5)28(100) 128(60) 62(27)
Pentaglicina	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub>	303.27	310-370	18(100) 44(97) 17(56) 16(27) 28(7)
Hexaglicina	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	360.32	350-590	18(100) 44(85) 17(60) 16(30) 28(9) 43(8) 41(7)
Celobiosa	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	342.30	256-554	94(100) 66(31) 65(21) 95(7) 41(5)
Nicotinamida adenina	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N <sub>7</sub> O <sub>14</sub> P <sub>2</sub>	663.42	130-430	104(100) 77(50) 18(28) 50 (16) 76(11) 51(11) 44(10) 52(8) 75(7) 17(7) 79(6) 105(6) 78(6) 26(5)
Para-formaldehído	(CH <sub>2</sub> O) <sub>8-100</sub>		120-170	29(100) 30(83) 31(25) 28(27)
Pireno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.25	283-323	101(100) 100(61) 88(21) 87(14) 102(10) 99(10)
<i>e-coli</i> DH5 α			230-500	44(100) 17(32) 41(26) 27(22) 43(21) 39(18) 16(14) 91(7) 97(6) 117(5)

Los termogramas obtenidos para estos compuestos son coherentes con lo reportado en la bibliografía [Boyton et al., 2001, Smykatz-Kloss et al., 2003 y Jackson y Barack, 2005], lo cual fue importante para corroborar y no sólo comprobar que los resultados obtenidos son válidos, sino también por la posibilidad de emplear la información contenida en estos compendios para la interpretación de nuestros resultados, debido a que a diferentes condiciones experimentales, como las velocidades de calentamiento y/o flujo del gas acarreador, pueden modificar o enmascarar procesos térmicos [Maciejewski, 1992].

Las relaciones  $m/z$  para los fragmentos de las sustancias inorgánicas y los minerales son: 17, 18, 28, 30, 32, 35, 36, 44, 48, 64, 70, 72, 80, 95 y 96. En ellos se observó que los fragmentos liberados provienen principalmente de la descomposición de los aniones en forma de sus óxidos, por ejemplo del sulfato se genera el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ,  $m/z$  64) y de nitrito y nitratos se produce el óxido nítrico ( $\text{NO}$ ,  $m/z$  30). En los patrones de fragmentación de éstos compuestos se puede observar las contribuciones isotópicas de los átomos que componen las fracciones volátiles, como por ejemplo en la descomposición térmica del percloratos ( $\text{ClO}_4^-$ ) se produce cloro tanto en su forma molecular como en su forma atómica, donde la proporción de  $^{35}\text{Cl}$  a  $^{37}\text{Cl}$  es aproximadamente de 3:1, de manera semejante se observó que en la descomposición de sulfatos se presenta la proporción de  $^{32}\text{S}$  a  $^{34}\text{S}$  de aproximadamente de 19:1, información que permite la identificación y discriminación de éstos iones (compuestos) en el análisis de una muestra compleja, donde pueden existir relaciones de masa/carga semejantes generados por la descomposición de la materia orgánica.

La descomposición térmica de sales con aniones oxigenados ( $\text{XO}_z^{n-}$ ), donde X es un elemento de las familias IIIA-VIIA y z es el número de átomos de oxígeno que contiene el anión (a excepción de hidrógeno en hidróxilos), como: nitratos, fosfatos sulfatos, percloratos, hidróxidos e incluso óxidos; genera como productos finales un óxido metálico y un gas oxigenado (por ejemplo: óxido nítrico, dióxido de azufre, oxígeno, etc.). Este resultado es importante remarcarlo debido a que la interacción de éstos con la materia orgánica en un suelo provocan la oxidación de esta, este proceso fue objeto de estudio y su discusión se encuentra en el apartado IV.3.

Tabla IV.2. Compendio de compuestos inorgánicos analizados por TV/EM.

COMPUESTO	FORMULA	P <sub>M</sub> (g)	T <sub>D</sub> ESC. (°C)	FRAGMENTOS PRINCIPALES, m/z (%)
Carbonato de sodio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105.98	900-1090	44(100) 28(9)
Carbonato de calcio	CaCO <sub>3</sub>	100.08	700-900	44(100) 28(9)
Carbonato de magnesio	MgCO <sub>3</sub>	84.31	400-560	44(100) 28(9)
Perclorato de sodio	NaClO <sub>4</sub>	122.44	780-920	32(100) 16(6)
Perclorato de calcio	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	238.97	480-560	32(100) 16(7)
Perclorato de magnesio	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	223.30	440-560	32(100) 70(48) 72(31) 36(100) 35(6) 74(5)
Sulfato de sodio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04	885-1200	64(100) 48(39)
Persulfato de sodio	Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	302.23	320-400	32(100) 16(7)
			780-1000	64(100) 133(67) 48(39) 73(35) 32(19) 96(6)
Sulfato férrico	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	399.88	300-400	18(100) 17(25)
			640-1100	64(100) 48(49) 80(22) 32(24) 66(5)
Óxido férrico	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.68	690-780	18(100) 17(21)
Hematita gris	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.68	280-800	18(100) 17(21)
Magnetita	Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>2+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	231.53	530-720	18(100) 17(21)
Nitrito de sodio	NaNO <sub>2</sub>	68.99	800-1200	30(100) 32(45)
Nitrato de sodio	NaNO <sub>3</sub>	84.99	800-1200	32(100) 30(86) 16(6)
Fosfato de sodio	Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	140.95	250-480	95(100) 96(66) 98(33) 67(33) 68(66) 69(33) 64(66) 60(66) 58(33)
Montmorillonita de sodio	Na <sub>0.33</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> -Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	416.51	960-1150	124(100) 28(95) 27(38) 62(11)
			640-1000	18(100) 44(50) 17(22) 28(5)



La colección de los compuestos inorgánicos aunque no fue extensa, fue representativa a los procesos que se plantearon estudiar y al mismo tiempo ilustrativa de los procesos generales que se espera que un instrumento térmico acoplado a espectrometría de masas pueda encontrar en los suelos de Marte. La selección de compuestos se basó en lo reportado en bibliografía acerca de los componentes de los suelos marcianos que han sido aportados por diferentes misiones espaciales, que en orden de importancia son: silicatos (principalmente olivinos y piroxenos), óxidos (hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , goetita,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ), sulfatos (por ejemplo: jarosita,  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , kieserita,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y sales (carbonatos, nitratos, fosfatos, etc.) [*Nelson, 2005, Martínez-Frías, 2006, Hecht et al. 2009 y Kounaves et al., 2010*].

## IV.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE ANÁLOGOS MARCIANOS POR TERMOVOLATILIZACIÓN/ESPECTROMETRÍA DE MASAS (TV/EM)

El siguiente paso en la caracterización de la materia orgánica de los suelos tipo marciano fue mediante termovolatilización/espectrometría de masas, en el cual se identificó el comportamiento general de los compuestos liberados como son: 1) rango de volatilización, 2) iones liberados, así como 3) su abundancia, con el propósito de identificar los constituyentes minerales de suelos para diferenciar procesos individuales que ocurren en cada muestra, y eso a su vez con la intención de correlacionar y complementar la información que se posee actualmente de cada uno de los análogos. La información obtenida se compiló en la tabla IV.1 y 2, que adicionalmente contiene la materia orgánica total (MOT), la relación de carbono trece del carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) y la proporción carbono/nitrógeno orgánico (C/N) [Navarro-González *et al.*, 2006].

Los resultados y discusión de las muestras fue realizada en grupos de acuerdo la clasificación de los análogos en: desiertos fríos, templados, calientes y en suelos tipos marcianos. Esto nos fue de mucha utilidad ya que nos permitió elucidar la reactividad termoquímica de cada grupo de análogos.

### DESIERTOS FRÍOS

En la figura IV.2A se muestra el termograma para el suelo antártico muestra #726 del escarpado Coalsack, en el oeste del cinturón Transantártico de la Antártida. Esta muestra es de particular interés ya que fue una de las muestras analizadas en la etapa de prelanzamiento de la misión Vikingo. Curiosamente, ésta fue la única muestra terrestre analizada por el Vikingo que no contenía materia orgánica detectable por TV-GC/MS [Biemann y Lavoide, 1979], le detectaron microorganismos [Cameron, 1971], y sin embargo, daba positivo al experimento de liberación isotópicamente marcada (LR) [Levin y Straat, 1981]. Análisis posteriores determinaron que este suelo contiene compuestos metamorfizados de carbono, kerógeno. El contenido de carbono orgánico total (MOT) de la muestra posee valores que oscilan de 60 a 90 ppm C, con  $\delta^{13}\text{C}$  de -24 y una relación C/N de 0.3 [Navarro-González *et al.*, 2006], de naturaleza alifática con la presencia de compuestos nitrogenados y oxigenados en la caracterización espectroscópica

**Tabla IV.3.** Posible asignación de fragmentos asociados a los iones detectados por TV/EM en análogos marcianos. Adaptada de Navarro-González et al., 2009.

MUESTRA	MOT (ppm C)	$\delta^{13}\text{C}$	C/N	FRAGMENTOS DE MASA MAYORITARIOS, $m/z$ (%)
<b>DESIERTOS FRÍOS</b>				
Escarpado Coalsack (Suelo #726)	60-90	-24	0.3	64(100) 48(40) 18(21) 36(17) 44,38(5) 30(3) 16(2)
Terraza Linneus	20-30	-25	0.9	18(100) 44(45) 64(23) 36(22) 48(9) 38(7) 30(6)
Otway Massif	10-20	-25	1.0	64(100) 48(43) 18(19) 44(16) 36(15) 38(5) 30(3)
<b>DESIERTOS TIBIOS</b>				
La Joya	20-30	-21	0.3	64(100) 36(70) 48(37) 18(21) 38(17) 44(8) 30(3)
Yungay	20-40	-26	8.2	64(100) 48(71) 44(66) 18(42) 36(3) 30(1) 38 (<1) 79
Las Juntas	400-440	-29	16.7	44(100) 18(59) 28(11) 38(0.2) 41 64 79 16(<1) 48
<b>DESIERTOS CALIENTES</b>				
Libia SA05-01	30-40	-23	>30	44(100) 18(16) 64(1) 48(<1), 36, 30
Libia SA05-02	50-60	-22	>30	44(100) 18(92) 30(1) 64 36(<1) 48
Libia SA05-03	60-70	-20	>30	44(100) 18(60) 64(1) 28 30 48(<1)
Mojave DV-02-10	145-260	-25	9.5	28(100) 18(95) 44(88) 41(3) 79(2) 38 48(1) 30
<b>SUELOS TIPO MARCIANO</b>				
Río Tinto (RT0401)	1050-1400	-24	11.4	64(100) 48(61) 18(47) 44(18) 28(1) 32 30(<1) 41
Valle de Panoche (PA0401)	140-180	-27	7.4	64(100) 48(42) 18(22) 44(19) 30(1) 36 38, (<1) 79 41
Simulante marciano NASA Mars1	1200-1400	-24	11.2	18(100) 44(38) 28(16) 41(2) 78(1) 38 (<1)

de la materia orgánica extraída [Iñiguez, 2006]. En la muestra se detectaron bajos niveles de algunos aminoácidos [Brinton et al., 1998].

El termograma de este suelo muestra la liberación de las siguientes fragmentos con relaciones  $m/z$ : 16, 18, 30, 36, 38, 44, 48 y 64 a 70 eV (Tabla IV.3). Hay varias asignaciones químicas posibles para éstos fragmentos. Un posible método para determinar la naturaleza de los fragmentos padres es utilizar electrones de menores energías en la cámara de ionización del espectrómetro de masas, según lo previsto para la misión Fénix. Sin embargo, este conlleva en la pérdida de sensibilidad, por lo tanto, se decidió utilizar la CG/EM para separar los productos finales estables formados por proceso térmico para ser identificados por su patrón fragmentación característico de EM a 70 eV. Los productos estables finales liberados en un proceso de TV en dos etapas, 100°C a 500°C y 500°C a 1000°C, fueron identificados. En el primer régimen de temperaturas fueron detectados los siguientes compuestos en orden decreciente de concentración: dióxido de carbono, óxido nítrico, agua, benceno, metano, tolueno, y óxido nitroso. En el régimen de temperaturas los compuestos detectados fueron: agua, dióxido de carbono y dióxido de azufre.

Se corroboró que las relaciones  $m/z$  que se observaron en TV/EM corresponden a las relaciones  $m/z$  obtenidas en los compuestos individuales durante el análisis CG/EM de la muestra, confirmando así la complementariedad de las metodologías de análisis.

El fragmento de  $m/z$  18, correspondiente a el agua, proveniente del escape por deshidratación de los minerales del suelo en los que se encuentra embebida en dos mecanismos fundamentalmente diferentes, por ejemplo, por las fuerzas de absorción de las diferentes superficies del mineral (<200°C) o por las fuerzas de coordinación alrededor de ciertos cationes en la estructura del mineral (>200°C). Una pequeña fracción podría provenir de la oxidación de la materia orgánica al ser oxidada catalíticamente por la matriz mineral a temperaturas superiores a 200°C.

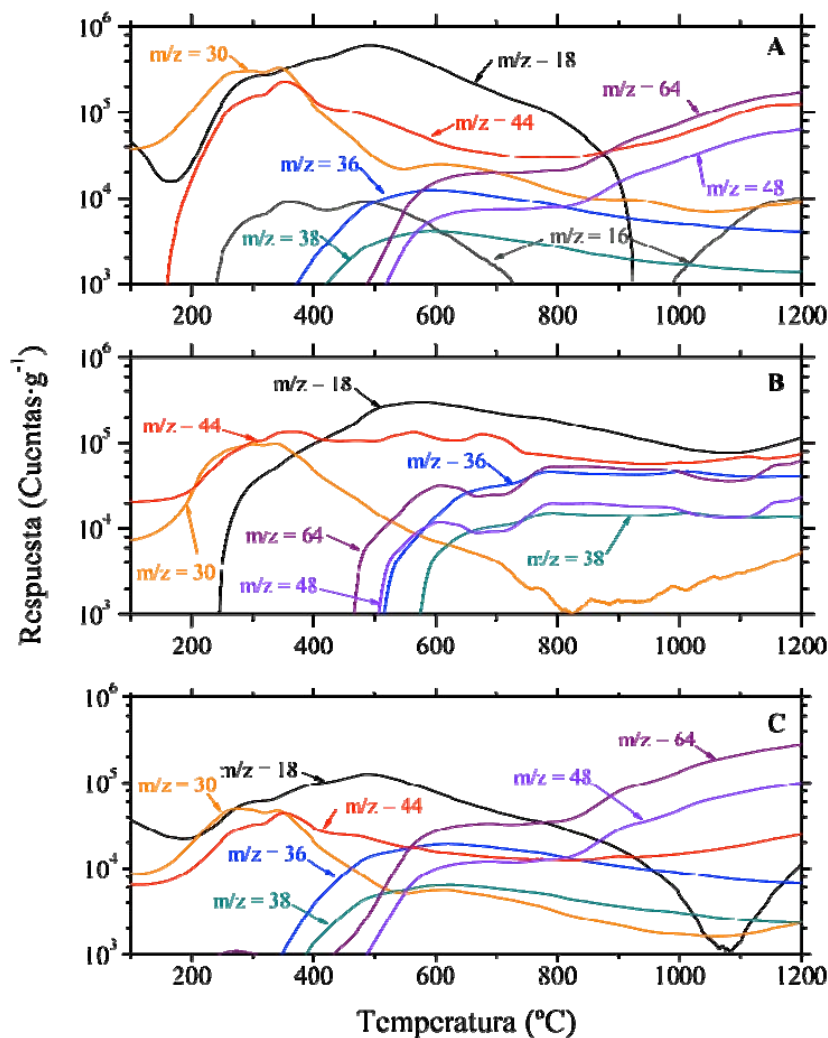
El fragmento de  $m/z$  30 se genera en el rango de temperaturas de 150°C a 470°C con dos máximos, uno centrado en 288°C y el otro centrado en 343°C, asociado principalmente al óxido nítrico (NO) y en menor medida (<9%) de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). El óxido nítrico se espera que provenga de la oxidación térmica de los compuestos orgánicos nitrogenados presentes en el suelo [Hao *et al.*, 1994].

Los fragmentos de  $m/z$  36 y 38 tienen las mismas propiedades térmicas con una abundancia relativa de 3:1, respectivamente, siendo liberados a temperaturas de unos 360°C, alcanzando el máximo en ~610°C, y luego disminuye monótonamente hasta 1200°C. Hay varias posibles asignaciones de éstos fragmentos, pero se determinó que es debida a la formación de H<sup>35</sup>Cl y H<sup>37</sup>Cl, respectivamente. El cloruro de hidrógeno (HCl) no se resuelve por GC/MS, ya que éste se descompone al reaccionar con el material de empaque columna cromatográfica. El HCl probablemente se origina por la degradación térmica de los suelos ricos en iones cloruro.

El fragmento de  $m/z$  44 se produce en el rango de temperaturas de 180°C a 1200°C, exhibe cuatro máximos centrados en 313°C, 365°C, 450°C y 1120°C. La principal fuente de este fragmento es el CO<sub>2</sub> y en menor medida el N<sub>2</sub>O en T <500°C y en temperaturas más altas por CO<sub>2</sub>. Hay dos posibles fuentes para la liberación de CO<sub>2</sub> en el tratamiento térmico de los suelos: A) la oxidación de materia orgánica a temperaturas <600°C [Giraud, 1970], y B) la descomposición térmica de los carbonatos a temperaturas >600°C [Stalport *et al.*, 2005].

Por último, los fragmentos de  $m/z$  64 y 48 tienen comportamientos térmicos similares, se producen entre 490°C a 1200°C, con dos máximos locales en 690°C y 1190°C, proceden de la ionización del dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) que genera el SO<sub>2</sub><sup>+</sup> (64, pico base 100%), y SO<sup>+</sup> (48, ~50%). Dióxido de azufre se origina probablemente de la degradación térmica de los sulfatos del suelo. Por tanto, TV/EM revela la presencia de los principales elementos volátiles de la Antártida suelo #726, por ejemplo, carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre y cloruro. Sorprendentemente, no hubo fragmento orgánico distintivo detectado por TV/EM, a pesar de la presencia de 60 a 90 ppm de carbono orgánico. Curiosamente,

el metano ( $m/z$  16) fue detectado por TV-CG/EM en régimen de 500°C a 1000°C, pero su identidad fue enmascarada por el oxígeno atómico ( $m/z$  16) resultante de la ionización por impacto electrónico de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{SO}_2$  en TV/EM.



**Figura IV.2.** Termogramas de los desiertos fríos de la Antártica. A) Escarpado Coalsack, al oeste del cinturón transantártico, muestra #726. B) Terraza Linneus, en los Valles Secos. C) Otway Massif, en las montañas Grosvenor.

Otros suelos colectados más recientemente en este mismo continente han sido investigados como las de terrazas Linnaeus en los valles secos de la Antártica, en la región de McMurdo (Figura IV.2B) y del Otway Massif en las montañas Grosvenor del cinturón Transantártico (Figura IV.2C). Estos suelos se caracterizan por poseer 20 a 30 ppm C orgánico,  $\delta^{13}\text{C}$  de -25, una relación C/N de 0.9 para los valles secos los suelos, y de 10 a 20 ppm C orgánico,  $\delta^{13}\text{C}$  de -25, una relación C/N de 1.0 para los suelos de

Otway Massif [Navarro-González *et al.*, 2006] y de naturaleza alifática principalmente con la presencia de compuestos oxigenados de acuerdo con la caracterización espectroscópica de la materia orgánica extraída de estos suelos [Iñiguez, 2006]. Estas muestras no han sido analizadas en busca de microorganismos, pero se sabe que los suelos de la Antártida contienen bajos niveles de bacterias, por ejemplo, 103-105 unidades formadoras de colonias por gramo de levaduras, algas y microhongos [Cowan y Tow, 2004]. Los termogramas para estas muestras indican la liberación de los siguientes fragmentos de  $m/z$ : 18, 30, 36, 38, 44, 48 y 64 (Tabla IV.3), sus tendencias son muy similares a la Antártida suelo #726. En todos los casos, no hubo detección de fragmentos orgánicos liberados por TV/EM.

### DESIERTOS TIBIOS

El núcleo árido del desierto de Atacama (Yungay, Chile y La Joya, Perú) contienen suelos tipo marcianos que presentan niveles muy bajos de bacterias cultivables ( $<10^3$  unidades formadoras de colonias por gramo), baja concentración de materia orgánica total (20-40 ppm C) y la presencia de un oxidante quiralmente no específico [Navarro-González *et al.*, 2003]. La muestra del suelo de La Joya, el Perú, se caracteriza por un valor  $\delta^{13}\text{C}$  de -21, una relación C/N de 0.3 y presencia de compuestos orgánicos alifáticos, aromáticos, nitrogenados y oxigenados de acuerdo con la caracterización espectroscópica de la materia orgánica extraída [Iñiguez, 2006]. La TV/EM de esta muestra (Figura IV.3A) indica la liberación de los siguientes fragmentos de  $m/z$ : 18, 30, 36, 38, 44, 48 y 64 (Tabla IV.3), y sus tendencias son similares a los suelos de la Antártida.

En cambio, la muestra de suelo de Yungay se caracteriza por un valor  $\delta^{13}\text{C}$  de -26, una relación C/N de 8.2 [Navarro-González *et al.* 2006] y presencia de compuestos orgánicos alifáticos, aromáticos del tipo policíclico, nitrogenados y oxigenados de acuerdo con la caracterización espectroscópica de la materia orgánica extraída [Iñiguez, 2006]. El termograma para esta muestra (Figura IV.3B) presentó la liberación de los siguientes fragmentos de  $m/z$ : 18, 30, 36, 38, 44, 48, 64, y 79 (Tabla IV.3). Su naturaleza química se infirió con la ayuda de la interpretación de los análisis productos térmicamente estables

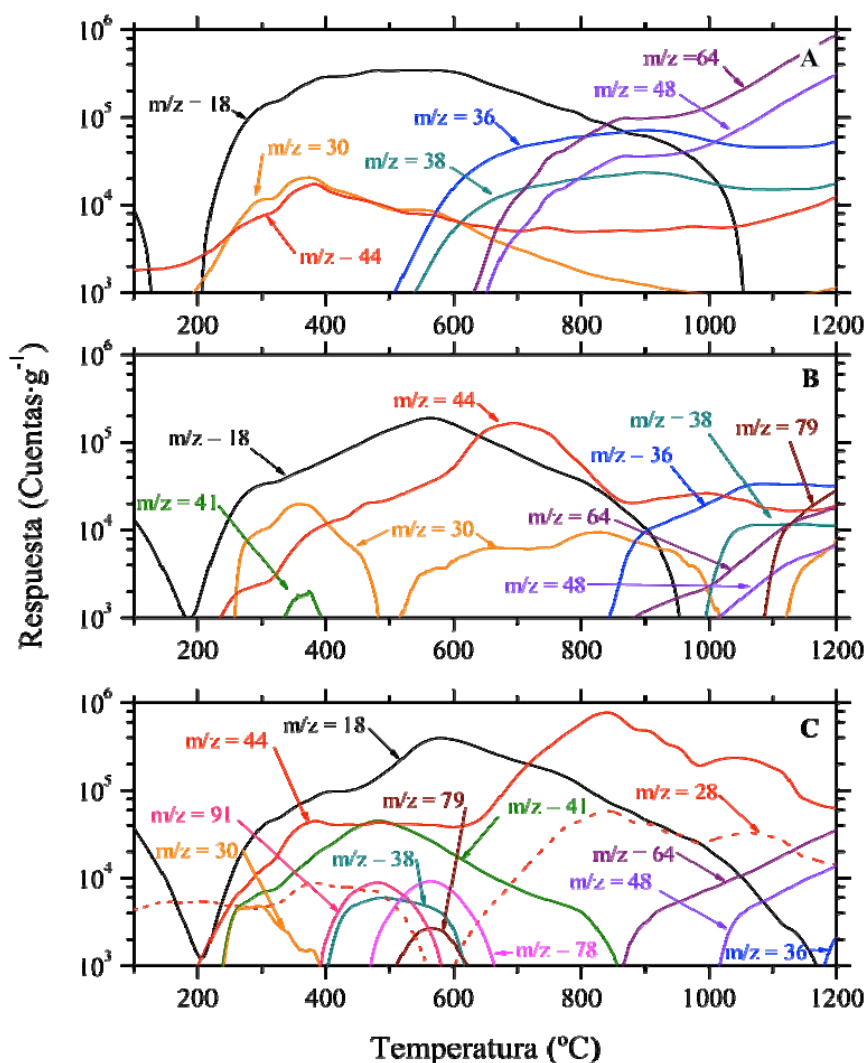
por TV-CG/EM en dos regimenes de termovolatilización, de 100°C a 500°C y 500°C a 1000°C. En el primer régimen los productos detectados fueron los siguientes en orden decreciente de concentración: dióxido de carbono, agua, óxido nítrico, óxido nitroso, metano, benceno y tolueno. En el segundo régimen los productos fueron: dióxido de carbono, azufre dióxido, y el agua.

La tendencia del fragmento de  $m/z$  44 se aparta de la encontrada en los suelos de la Antártida y La Joya. Tiene varios máximos centrados a 306°C, 410°C, 480°C, 700°C y 1000°C con el valor más alto a 700°C. Al igual que en los suelos de Antártida, el fragmento  $m/z$  44 se debe principalmente a CO<sub>2</sub> y, en menor amplitud (<1% en T ≤500°C) de N<sub>2</sub>O. El origen de éstos gases debe ser la oxidación de materia orgánica materia a bajas temperaturas [Giraud, 1970], así como de descomposición térmica de los carbonatos en las temperaturas más altas [Stalport et al., 2005]; sin embargo, a 700°C, el CO<sub>2</sub> podría resultar de la descomposición y/o oxidación de materia orgánica refractaria que han sido detectados por pirólisis-CG/EM a 750°C [Navarro-González et al., 2003].

El fragmento de  $m/z$  30 es liberado en los dos regimenes de temperatura que van de 270°C a 450°C y 640°C a 950°C. La principal fuente del óxido nítrico es la oxidación térmica de compuestos orgánicos de nitrógeno a baja temperatura [Hao et al., 1994] y la degradación de nitratos a altas temperaturas [Bond y Jacobs, 1966], respectivamente. Una diferencia importante en este suelo es la liberación de los fragmentos de  $m/z$  36 y 38 a temperaturas mucho más elevadas (≥900°C). Estos fragmentos es probable que procedan de H<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> y H<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>, respectivamente.

Un nuevo fragmento de  $m/z$  79 se detectó en el suelo de Yungay, el cual se libera a altas temperaturas (>1100°C), de naturaleza inorgánica, siendo el PO<sub>3</sub><sup>+</sup> la más probable fuente, producto de la descomposición térmica de fosfatos.





**Figura IV.3.** Termogramas de los desiertos templados. A) La Joya, Perú. B) Yungay, Desierto de Atacama, Chile. C) Las Juntas, Desierto de Atacama, Chile.

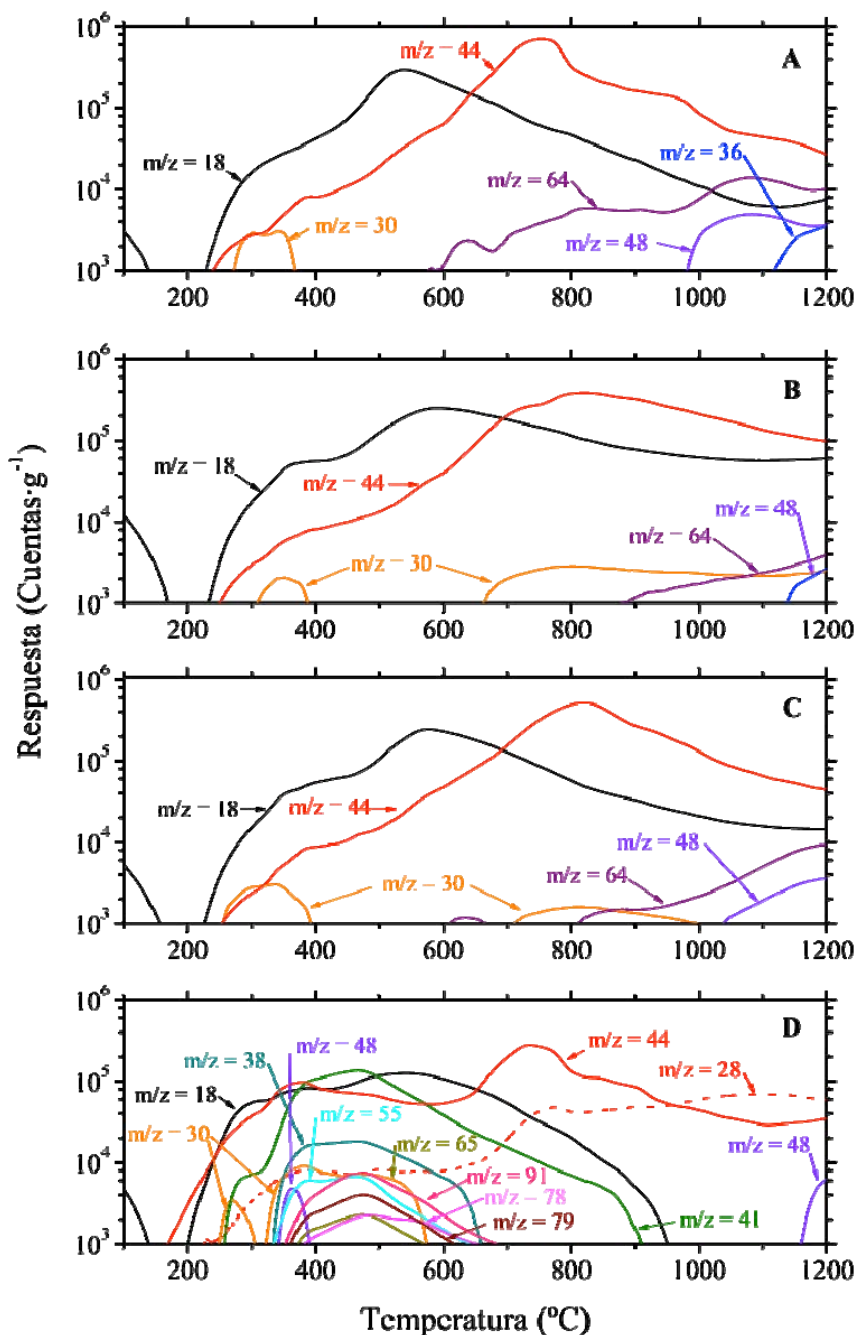
Por último, uno de los suelos del desierto de Atacama rico en material orgánico que se ha investigado previamente es el proveniente de la región de Las Juntas, Chile. Este suelo contiene entre 400 y 440 ppm de C orgánico, un valor  $\delta^{13}\text{C}$  de -29, una relación C/N de 16.7 [Navarro-González *et al.*, 2006], presenta compuestos orgánicos alifáticos, aromáticos del tipo policíclico, nitrogenados y oxigenados de acuerdo con la caracterización espectroscópica de la materia orgánica extraída [Iñiguez, 2006]. Estos suelos tienen un número grande de bacterias ( $>10^6$  unidades formadoras de colonias por gramo), 26 de distintas unidades taxonómicas y una desigual distribución de las plantas [Navarro-González *et al.*, 2006].

El termograma de esta muestra (Figura. IV.3C) presentó la liberación de los siguientes fragmentos de  $m/z$ : 16, 18, 28, 38, 41, 44, 48, 64, y 79 (Tabla IV.3). La tendencia del fragmento  $m/z$  44 mostró varios máximos centrados a 400°C, 486°C, 840°C y 1080°C con el valor más alto en 840°C. Al igual que en otros suelos investigados, el ion 44 procede principalmente del CO<sub>2</sub> de la oxidación de materia orgánica a temperaturas más bajas [Giraud, 1970], así como de descomposición térmica carbonatos a altas temperaturas [Stalport et al., 2005].

Un nuevo fragmento liberado por la termovolatilización del suelo de Las Juntas fue el  $m/z$  28, el cual fue identificado como monóxido de carbono. En consecuencia, la fuente más plausible para el CO es una oxidación incompleta de la materia orgánica del suelo. Una nueva e importante característica de este suelo es la formación de los fragmentos de  $m/z$  38, 41, y 79 en un régimen de baja temperatura (270°C a 780°C), las asignaciones posibles a estos fragmentos son:  $m/z$  38 (C<sub>2</sub>N<sup>+</sup> y C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>),  $m/z$  41 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, radical alilo) y  $m/z$  79 (PO<sub>3</sub><sup>+</sup>), este último es observado a bajas temperaturas cuando proviene de compuestos organofosfatados como fue observado en el apartado anterior IV.1 (Tabla IV.1). Estos fragmentos son distintivos de varios compuestos orgánicos identificados por TV/EM. Sorprendentemente, la intensidad de estos fragmentos orgánicos es abrumado por la cantidad de CO<sub>2</sub> liberado, a pesar de que el hecho de que proceden de suelos orgánicos ricos, por lo cual este suelo actuó como oxidante termoquímico, atenuando así la evolución de fragmentos de origen orgánico.

### DESIERTOS CALIENTES

Los suelos del desierto del Sahara en la región de Libia también contienen niveles muy bajos de materia orgánica (30-70 ppm C) que son indetectables por TV/EM (Figuras IV.4A-B). Las figuras IVA, B y C corresponden a suelos del desierto de Libia con niveles de MOT que van desde 30-40 ppm para muestra SA05-01, a 50-60 ppm para la muestra SA05-02, y finalmente a 60-70 ppm C para la muestra SA05-03. Los valores  $\delta^{13}\text{C}$  de estas muestras oscilaron entre -20 a 23, con una relación C/N de >30 [Navarro-González et al., 2006].



**Figura IV.4.** Termogramas de los desiertos calientes. A) Desierto de Libia muestra SA05-01. B) Desierto de Libia muestra SA05-02. C) Desierto de Libia muestra SA05-03. D) Desierto de Mojave, Estado Unidos, muestra DV-02-01.

Los datos obtenidos por TV/EM son compatibles con el nivel bajo contenido de nitrógeno con la intensidad del fragmento  $m/z$  30 (NO) (Tabla IV.3). El fragmento  $m/z$  44 muestra dos máximos centrados en 400°C y 700°C a 800°C, que corresponden a la

oxidación de materia orgánica a bajas temperaturas y de carbonatos a temperaturas más altas, respectivamente. El pico centrado a 400°C aumenta ligeramente con una mejora de los niveles de materia orgánica en el suelo. No se detectaron fragmentos orgánicos en el desierto de Libia.

La muestra de suelo del desierto de Mojave contiene altos niveles de materia orgánica de 145 a 260 ppm C, con  $\delta^{13}\text{C}$  de -25, una relación C/N de 9.5 [Navarro-González *et al.*, 2006] y presencia de compuestos orgánicos alifáticos de acuerdo con la caracterización espectroscópica de la materia orgánica extraída [Iñiguez, 2006]. El termograma de esta muestra (Figura IV.4D) presentó la liberación de los siguientes fragmentos de  $m/z$ : 18, 28, 30, 38, 41, 44, 48, 55, 65, 77, 79 y 91 (Tabla IV.3). La tendencia del fragmento de  $m/z$  44 muestra dos máximos centrados a 380°C y 700°C. El fragmento de  $m/z$  28 tiene una tendencia similar a la de 44. Estos dos fragmentos proceden de las emisiones de CO y el CO<sub>2</sub> resultante de la oxidación de la materia orgánica.

Los fragmentos 38, 41, 48, 55, 65, 78, 79 y 91 ( $m/z$ ) son formados en el rango de temperaturas de 200°C a 650°C que se deben a fragmentos de compuestos orgánicos producidos por el tratamiento térmico del suelo, las asignaciones posibles a estos fragmentos son ( $m/z$ ): 38 (C<sub>2</sub>N<sup>+</sup>, CNC radical o C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, radical alilo), 55 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, propenoilo), 65 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, ciclopentadienil radical), 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, benceno), 79 (PO<sub>3</sub><sup>+</sup>) y 91 (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, metil-benceno).

#### SUELOS ANÁLOGOS MARCIANOS

Este tipo de suelos ricos en hierro, también contienen altos niveles de materia orgánica (140-1500 ppm C), que en contraste a los suelos desérticos, éstos niveles altos de materia orgánica no se detectaron por TV/EM (Figura IV.5A).

El río Tinto en España es un medio ambiente extremo, con un pH ácido que oscila entre 0.9 y 3.0 a lo largo de todo el río y una alta concentración de metales pesados, en particular de hierro (hasta a 20 g·l<sup>-1</sup>). De esas aguas los sulfatos de hierro y oxihidróxidos son las principales productos de precipitación, los cuales se transforman en jarosita,

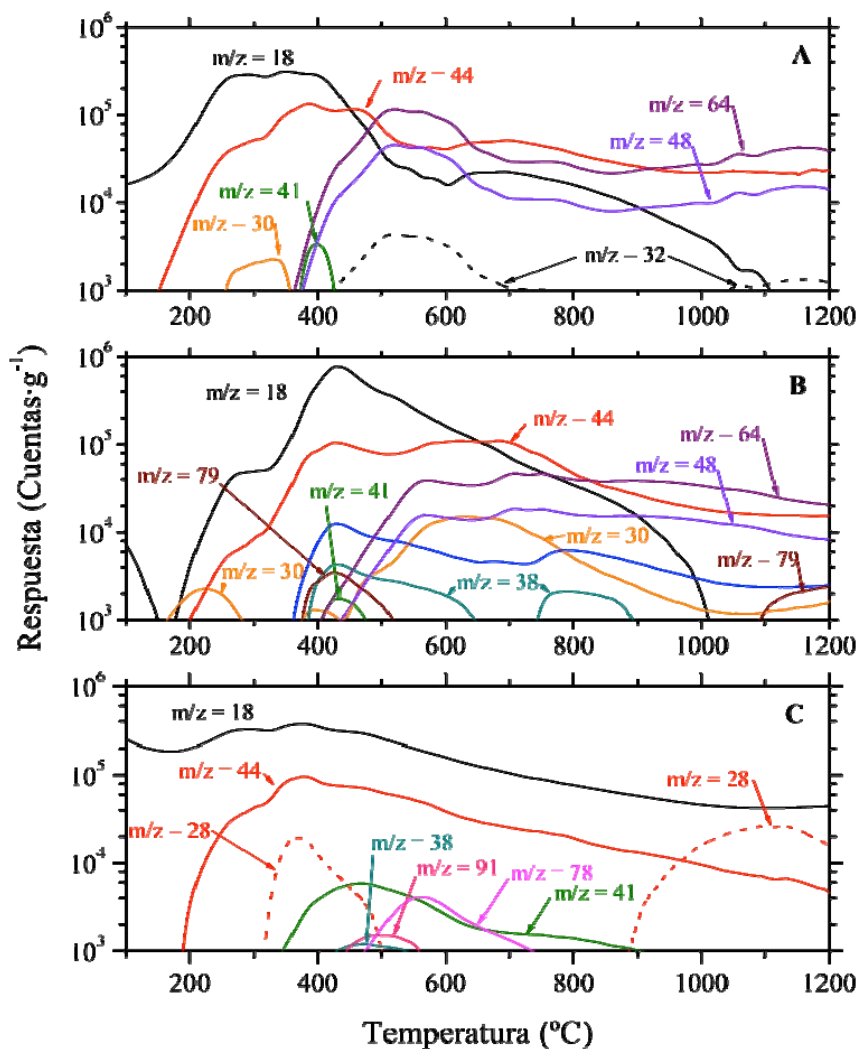
$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , goetita,  $\text{FeO}(\text{OH})$ , y de hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Fernández-Remolar *et al.*, 2003]. Microorganismos quimilitotróficos, incluidas las bacterias hierro y azufre-oxidantes, se pueden encontrar en altas concentraciones en sus aguas y sedimentos [López-Archilla *et al.*, 2001]. Los sedimentos recogidos de la cabecera de este río se caracterizan por poseer valores de materia orgánica de 1050 a 1400 ppm C, con  $\delta^{13}\text{C}$  de -24, una relación C/N de 11.4 [Navarro-González *et al.*, 2006] y presencia de compuestos orgánicos alifáticos y oxigenados de acuerdo con la caracterización espectroscópica de la materia orgánica extraída [Iñiguez, 2006].

El termograma de esta muestra (Figura IV.5.A) presentó la liberación de los siguientes fragmentos de  $m/z$ : 18, 28, 30, 32, 41, 44, 48 y 64 (Tabla IV.3). El óxido nítrico fue liberado en niveles muy bajos en el rango de temperatura de 230°C a 360°C, originado por la oxidación de los compuestos orgánicos nitrogenados [Hao *et al.*, 1994]. Los fragmentos de  $m/z$  48 y 64 tienen propiedades térmicas similares, y son generados a temperaturas superiores a 360°C, alcanzando un máximo en ~500°C. Estos fragmentos se deben a la descomposición de los sulfatos en  $\text{SO}_2^+$  y  $\text{SO}^+$ . El fragmento de  $m/z$  32 tiene un máximo en ~500°C y está relacionado a la descomposición de sulfatos que conllevan a la formación de oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) [Boyton *et al.*, 2001 y Frost *et al.*, 2006].

El fragmento de  $m/z$  44 se genera en el rango de temperaturas desde 180°C a 1200°C, con cuatro evoluciones máximas centradas en 270°C, 380°C, 650°C y 1050°C, respectivamente. En esta muestra no hay carbonatos ya que el pH del río es ácido. Por lo que la evolución del fragmento de  $m/z$  44 se debe exclusivamente a la oxidación de la materia orgánica a  $\text{CO}_2$ . Como en los suelos ricos de materia orgánica de los desiertos de Atacama y Mojave, se presenta el fragmento de  $m/z$  28 que resulta de la combustión incompleta de la materia orgánica a CO, este fragmento sólo se forma a bajas temperaturas, entre 175°C a 450°C.

Sorprendentemente, aún a pesar de los altos niveles de materia orgánica en los sedimentos del río Tinto, la señal del fragmento  $m/z$  41 (radical alilo,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ), relacionado con la presencia de materia orgánica, presentó una baja abundancia. Este resultado

corroborar que la materia orgánica se oxida produciendo en CO y CO<sub>2</sub> como los principales productos de la reacción, durante la termovolatilización en sedimentos ricos en hierro [Navarro-González *et al.*, 2006].



**Figura IV.5.** Termogramas de los suelos tipo Marcianos. A) Río Tinto, España, muestra RT0401. B) Valle de Panoche, Estados Unidos, muestra PA0401. C) Simulante de suelo marciano NASA Mars-1.

Otra muestra de jarosita investigada fue la del valle de Panoche en la región central de California, el cual contienen materia orgánica en concentraciones entre 140 y 180 ppm C, con  $\delta^{13}\text{C}$  de -27, una relación C/N de 7.4 [Navarro-González *et al.*, 2006] y presencia de compuestos orgánicos alifáticos y oxigenados de acuerdo con la caracterización espectroscópica de la materia orgánica extraída [Iñiguez, 2006].

El termograma para esta muestra (Figura IV.5.B), exhibió la liberación de los siguientes fragmentos de  $m/z$ : 18, 30, 36, 38, 41, 44, 48, 64 y 79 (Tabla IV.3). Su naturaleza química fue elucidada con la ayuda del análisis de CG/EM para los productos evolucionados por termovolatilización de dos regímenes de temperatura, 100°C a 500°C y 500°C a 1000°C. En el primer régimen los siguientes productos fueron detectados en orden decreciente de concentración: agua, dióxido de carbono, óxido nítrico y metano.

El fragmento de  $m/z$  30 se liberó en dos rangos de temperatura de 150°C a 310°C y desde 750°C a 870°C, respectivamente. El origen se debe a la evolución de NO que se genera por la oxidación térmica de nitrógeno orgánico a baja temperatura [Hao et al., 1994] y la degradación de nitratos a altas temperaturas [Bond y Jacobs, 1966]. Los fragmentos de  $m/z$  48 y 64 tienen las mismas propiedades térmicas, siendo liberados a temperaturas acerca de 375°C, alcanzado temperaturas estables entre 500°C hasta 1200°C, esos fragmentos se deben a la descomposición de sulfatos a  $SO_2^+$  y  $SO^+$ . El fragmento de  $m/z$  44 liberado en el rango de 180°C a 1200°C exhibe dos máximos centrados en 420°C y 690°C, respectivamente.

El fragmento de  $m/z$  44 fue liberado en el rango de temperatura de 180°C a 1200°C, exhibió dos máximos centrados a 420°C y 690°C, respectivamente. Aunque estos suelos fueron formados originalmente en pH ácido por lo que no se espera la presencia de carbonatos que se hubieran depositado inicialmente, la deposición posterior de carbonatos es posible. En consecuencia, el fragmento  $m/z$  44 se plantea que provenga de la oxidación de materia orgánica a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas altas provengan de compuestos orgánicos refractarios, así como de carbonatos.

Se observó una pequeña señal del fragmento de  $m/z$  41, que detectado desde 390°C a 510°C que se debe a la presencia de materia orgánica. Además, se presentó una liberación del fragmento de  $m/z$  79 a dos regímenes de temperatura, a baja temperatura 380°C a 590°C, este fragmento es de naturaleza orgánica, mientras que a altas temperatura, 1120°C a 1200°C, es muy probable de origen inorgánico, muy probablemente como consecuencia de la degradación de fosfatos ( $PO_3^+$ ). Los fragmentos de  $m/z$  36 y 38

muestran dos máximos a unos 430°C y 790°C, respectivamente. Estos son probablemente producidos por la formación de  $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$  y  $\text{H}^{37}\text{Cl}^+$  que se originan de la degradación térmica de cloruros a altas temperaturas.

Por último, otra muestra de suelo de contenido alto de hierro que usualmente se utiliza como un análogo de Marte es el simulante de suelo Marciano Mars-1. El principal componente de este suelo es basalto intemperizado comúnmente llamado palagonita que proviene de un cono de cenizas al sur de Mauna Kea, Hawai. Este suelo volcánico posee propiedades espectrales en el visible y de infrarrojo cercano muy similares a los observados en la superficie de Marte de acuerdo con lo determinado por detección remota [Allen *et al.*, 1998]. Además de poseer los principales elementos inorgánicos que concuerdan con la composición de los suelos en los lugares de aterrizaje de las sondas Vikingo [Allen *et al.*, 1998]. Debido a que este suelo es de Hawai no es de extrañar que contenga material orgánico alto en 1200-1400 ppm C, con  $\delta^{13}\text{C}$  de -24, una relación C/N de 11.2 [Navarro-González *et al.*, 2006], presencia de compuestos orgánicos alifáticos y oxigenados de acuerdo con la caracterización espectroscópica de la materia orgánica extraída [Iñiguez, 2006], y microorganismos [Méndez *et al.*, 2005].

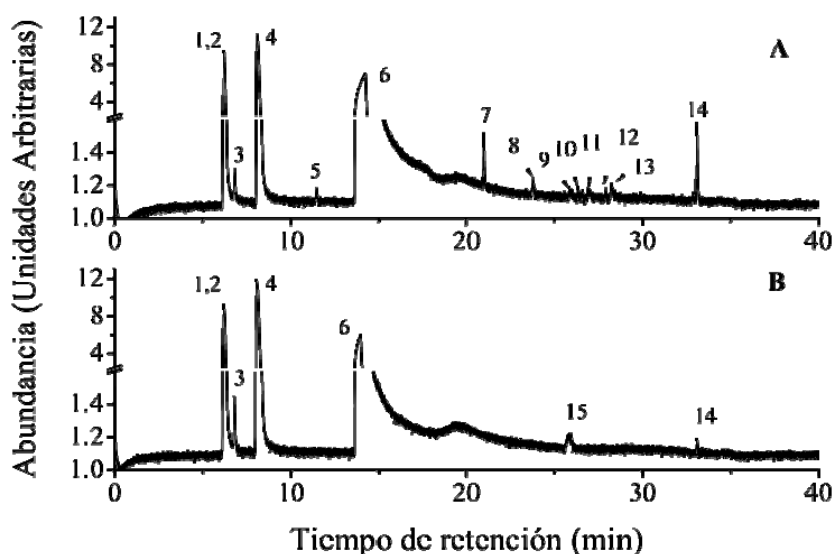
El termograma de esta muestra (Figura IV.5.C) presentó la liberación de los siguientes fragmentos ( $m/z$ ): 18, 28, 38, 41, 44, 77 y 91 (Tabla IV.3). El fragmento de  $m/z$  44 comienza su evolución a 170°C, alcanza el máximo a 380°C, y luego decrece monótonamente hasta 1200°C. Su origen se debe a la oxidación de la materia orgánica hasta  $\text{CO}_2$  [Giraud, 1970] y a la descomposición de los carbonatos [Stalport *et al.*, 2005] a baja y alta temperaturas, respectivamente. Al igual que en los otros suelos ricos en hierro, así como en los suelos de desiertos, se observó la formación del fragmento de  $m/z$  28, que es el resultado de la oxidación incompleta del carbono orgánico, tanto en baja (320°C a 490°C) y alta temperatura (890°C a 1200°C). Sorprendentemente, a pesar de la alta concentración de materia orgánica en éstos suelos, se observó una modesta señal del fragmento de  $m/z$  41 ( $\text{C}_3\text{H}_5^+$ , radical alilo), que se debe a la presencia de compuestos orgánicos. Otros fragmentos que se originan a partir de materia orgánica son ( $m/z$ ). 38 ( $\text{C}_2\text{N}^+$ , CNC radical o  $\text{C}_3\text{H}_2^+$ ), 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , benceno) y 91 ( $\text{C}_7\text{H}_6^+$ , metil-benceno), sus



posibles asignaciones se marcan entre paréntesis.

La identidad química de los fragmentos observados se infirió con la ayuda del análisis de CG/EM de los productos finales estables derivados de la termvolatilización en dos etapas: 100°C a 500°C y 500°C a 1000°C (Figura IV.6).

En la primera etapa, los siguientes productos detectados en orden decreciente de concentración fueron: agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, acetileno, 1-propeno, ciclopropeno, 1-buteno, 2-buteno, acetaldehído, acetonitrilo y benceno. En la segunda etapa los productos son: dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua y emetano.



**Figura IV.6.** Termocromatogramas obtenidos de la termvolatilización de la materia orgánica contenida en la muestra NASA Mars-1 en un calentamiento lento a dos rango de temperatura. Descripción de compuestos detectados: 1) Nitrógeno, 2) Oxígeno, 3) Metano, 4) Dióxido de Carbono, 5) Etino, 6) Agua, 7) 1-Propen, 8) Acetaldehído, 9) 2-metil-1-propeno, 10) 2-Buteno, 11) Acetonitrilo, 12) Furano, 13) 2-Propanona, 14) Benceno y 15) 1,3,5 Cicloheptatrieno.

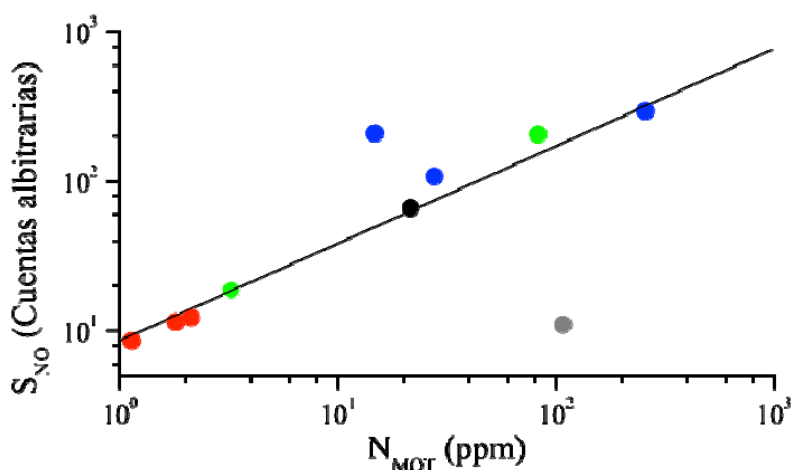
Curiosamente en todos los suelos análogos se observó el fragmento de  $m/z$  30 que se debe al óxido nítrico, NO, que se libera a temperaturas bajas (<500°C) y se le ha asociado con las concentraciones de nitrógeno presente en la materia orgánica en el suelo al ser determinado por TV. El óxido nítrico no es la única molécula que produce un fragmento

de  $m/z$  30; de fragmentos de  $m/z$  similares tienen otros fragmentos con esta misma relación masa/carga como:  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6^+$ ,  $\text{HCHO}^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2^+$ . Sin embargo, éstos iones producen el fragmento de  $m/z$  29 que corresponde la pérdida de un hidrógeno, el cual no fue observado durante la interpretación de los termogramas. Por lo tanto, es posible distinguir la contribución del NO de otras especies con valor de  $m/z$  similares, por lo que es posible utilizarlo como un marcador de compuestos orgánicos nitrogenados en suelos análogos.

La señal del óxido nítrico, NO, ( $S_{\text{NO}}$ ) proveniente de la oxidación del nitrógeno presente en la materia orgánica total, MOT, ( $N_{\text{MOT}}$ ) por TV de las diferentes muestras analizadas sigue una función potencial de la forma  $f(S_{\text{NO}}) = N_{\text{MOT}}^a$ , donde  $a=0.7$  para las condiciones experimentales (Figura IV.7). Hay un punto en la gráfica que se desvía significativamente de la tendencia principal que corresponde a los sedimentos del Río Tinto. Estos sedimentos contienen jarosita y un alto contenido de ácido sulfúrico, los cuales oxidan fuertemente los materiales orgánicos en la TV. NO también puede tener su origen en la termovolatilización de una fuente inorgánica (por ejemplo, nitratos), pero su evolución se produce a temperaturas mucho más altas ( $>700^\circ\text{C}$ ) (Tabla IV.2). Expuesto lo anterior la detección de NO en suelos marcianos podría revelar la presencia de materia orgánica indirectamente.

El suelo marciano podría absorber al óxido nítrico de la atmósfera, pero este no interferirá con la esta metodología de análisis, ya que no será fuertemente retenido por el suelo marciano y podrá ser liberado térmicamente a  $\leq 100^\circ\text{C}$  [Prather *et al.*, 1973]. Adicionalmente, el NO que se encuentra en la atmósfera de Marte no interferiría con el instrumento de espectrometría de masas aún si se encontrara una fuga, ya que sus niveles serían inferiores a 2 ppb [Krasnopolsky, 2006]. Por lo tanto, la liberación de NO a bajas temperaturas entre  $150^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  puede ser utilizado para cuantificar el nitrógeno que contienen compuestos orgánicos en la superficie marciana.

A la fecha no se ha detectado la presencia de compuestos nitrogenados en la superficie de Marte, aunque se propone que deben estar presentes en forma de nitratos, nitritos o amonio en sus suelos [Mancinelli y McKay, 1988 y Mancinelli, 1996] por la depositación abiótica de nitrógeno. Se estima Marte primitivo debió haber acumulado entre  $\sim 5 \times 10^{15}$  a  $5 \times 10^{16}$  kg de nitrógeno durante mil millones de años (Ga). Por lo cual la detección de nitrógeno es factible ya sea que haya sido fijado en alguna forma orgánica o preservado en alguna de sus formas inorgánicas, de ser así, será detectado por esta metodología. Y en el caso particular del NO, su detección permitirá la detección de materia orgánica (nitrogenada) que puede extrapolarse a una cantidad de materia orgánica total siguiendo el modelo obtenido de nuestros resultados.



**Figura IV.7.** Producción de óxido nítrico producido por la oxidación de compuestos nitrogenados presente en materia orgánica total analizada por TV/EM en diferentes suelos análogos marcianos. Descripción: Desiertos fríos (●), Desierto templado (●), Desierto caliente (●), jarosita (●) y jarosita con ácido sulfúrico (●). Adaptada de Navarro-González et al., 2009.

Esta propuesta de detección de materia orgánica fue presentada ante el equipo científico de la misión Fénix, particularmente, al equipo encargado del instrumento TEGA, quienes tomaron en consideración rastrear este fragmento con mayor detenimiento, modificando el programa de adquisición de masas que empleó la misión durante el análisis de suelos marcianos. Desafortunadamente, el Fénix no detectó ninguna evolución de NO. La explicación a la ausencia de NO está relacionada con la presencia del percloratos en los suelos del lugar de amartizaje de la sonda, ya que éstos exhiben un

proceso de descomposición muy exotérmico y oxidante que no permite la formación del NO. Este proceso será discutido en el siguiente apartado.

Los resultados obtenidos en estos dos apartados IV.1 y IV.2, fueron publicados y la referencia de este trabajo es Navarro-González et al., 2009.

### **IV.3. EFECTO DE MATRIZ EN LA VOLATILIZACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS Y MINERALES RELEVANTES AL SUELO MARCIANO.**

Como se observó en la caracterización térmica de los suelos análogos marcianos, la volatilización de la materia orgánica en cada uno de estos presentó diferencias, principalmente debidas a que cada suelo o matriz interaccionó en forma diferente con la MO que este contenía, es por esto que se consideró que además de estudiar la materia orgánica en los suelos, también se debe estudiar los procesos que inducen los suelos durante la termovolatilización.

Los procesos inducidos por el suelo a la materia orgánica durante el análisis de termovolatilización de acuerdo a lo observado en el apartado IV.2 se resumen en dos principales. El primero es la oxidación de la MO debida a la descomposición o rearrreglos de sus componentes minerales [Iñiguez *et al.*, 2009]. El segundo es la modificación de la huella química de los fragmentos orgánicos, este proceso solo es observado cuando la concentración de MO es lo suficientemente alta para escapar de la oxidación. Debido a lo anterior se estudiaron a estos procesos con la finalidad de saber el origen y el grado de repercusión que tienen durante un análisis de materia orgánica en suelos tipos marcianos. Con esta información no solamente se podrá mejorar la interpretación de los termogramas sino también encontrar soluciones a las limitaciones que la técnica presenta en tales casos.

Descrito lo anterior, la investigación en este apartado se centró en estudiar la capacidad del sustrato o matriz de modificar la huella química de un compuesto orgánico durante el proceso de termovolatilización, enfocandose a los siguientes puntos:

- La volatilización, la fragmentación y la recombinación de los gases producidos por análisis térmicos debido a diferentes sustratos relevantes a los suelos marcianos .
- La combustión inducida por óxidos inorgánicos que provocan oxidación durante la descomposición térmica.
- La protección de los fragmentos orgánicos producidos por análisis térmicos mediante la reducción química con hidrógeno.

#### IV.3.1. ESTUDIO DE LA VOLATILIZACIÓN, LA FRAGMENTACIÓN Y LA RECOMBINACIÓN DE LOS GASES PRODUCIDOS POR ANÁLISIS TÉRMICOS EN DIFERENTES SUSTRATOS RELEVANTES A LOS SUELOS MARCIANOS.

El estudio del efecto de matriz en diferentes suelos análogos marcianos se realizó mediante TV/EM en mezclas de suelos, o minerales representativos (libres de materia orgánica), con ácido esteárico (AE) en diferentes concentraciones. Los resultados de este análisis evidenció que había cambios significativos en los termogramas obtenidos entre las muestras aún a pesar de que ellas se encontrarán dopadas con AE en una alta concentración (1%), es decir, los compuestos orgánicos producidos por la termovolatilización variaban tanto en abundancia como en los compuestos observados [Iñiguez, 2006], esto sin mencionar que cada sustrato inducía un grado de oxidación diferente a los otros [Navarro-González et al., 2006].

Se planteó que el suelo, o matriz, puede modificar el patrón de volatilización de la MO por lo que se evaluó este efecto en TV/EM y en pirólisis acoplada a cromatografía de gases/espectrometría de masas (Pi-CG/EM) en mezclas al 1% de ácido esteárico (AE) en los principales constituyentes del suelo marciano, como son los silicatos y los óxidos y sulfatos de hierro, adicionalmente se comparó con el simulante de suelo marciano NASA Mars-1. Se seleccionó al AE ( $C_{18}H_{36}O_2$ ), un ácido alifático lineal de cadena saturada, como MO debido a su simpleza estructural y semejanza a los compuestos esperados en la superficie de Marte de origen meteorítico [Benner et al., 2000].

El estudio comenzó con la pirólisis del ácido esteárico puro en pirólisis como el patrón del comportamiento, posteriormente se analizaron las mezclas de los sustratos seleccionados dopados al 1% con de AE. Los resultados de este planteamiento se presenta en la figura IV.8, en los cual se presenta la comparación de los cinco pirogramas obtenidos.

En el primer pirograma (Figura IV.8E), correspondiente a la pirólisis del ácido esteárico puro a 750°C, en el cual se observó la formación de muchos compuestos comprendidos entre  $C_1$  a  $C_9$ , de naturaleza alifática lineal monoinsaturada principalmente,

seguida por los bi y tri-insaturados. Esta distribución es debida a las propiedades de separación de columna empleada (una Pora-BOND Q), por lo que fragmentos de mayor longitud o peso molecular no serán observados, pero se considera que son presentes en la mezcla gaseosa producida por la pirólisis.

La formación de dobles enlaces tiene como origen la fragmentación vía radical libre desencadenada por la pirólisis [Wampler, 2000] y la posterior recombinación de un radical libre con un electrón vecinal, originando el doble enlace más la liberación de un protón radical. La formación de múltiples insaturaciones ocurre por este mismo mecanismo pero la molécula puede contener más de un carbón radical, por ejemplo, la formación de dienos terminales proviene de una fragmentación de la cadena hidrocarbonada por ambos extremos. Este proceso fue observado en la muestra y los compuestos fueron: eteno, 1,3-butadieno, 1-penteno y 1-octeno. Este mismo mecanismo explica la formación de ramificaciones y ciclos mediante la recombinación de fragmentos (ya sea intra o inter-molecular), ejemplos de esto son el 2,4-dimetil-pentano y 4-metil-ciclohepteno [Hartgers et al., 1995, Wampler, 2000 y Tolvanen et al., 2007].

La formación de compuestos aromáticos se justificó con la recombinación de fragmentos poliinsaturados en un mecanismo tipo Diels-Alder [Hartgers et al., 1995 y Tolvanen et al., 2007], esto es plausible ya que dentro de los fragmentos identificados en los pirogramas encontramos a dienos conjugados como el 1,3-butadieno y 1,3,5-hexatrienos con los que explica la formación de compuestos como son el benceno y el estireno por ejemplo.

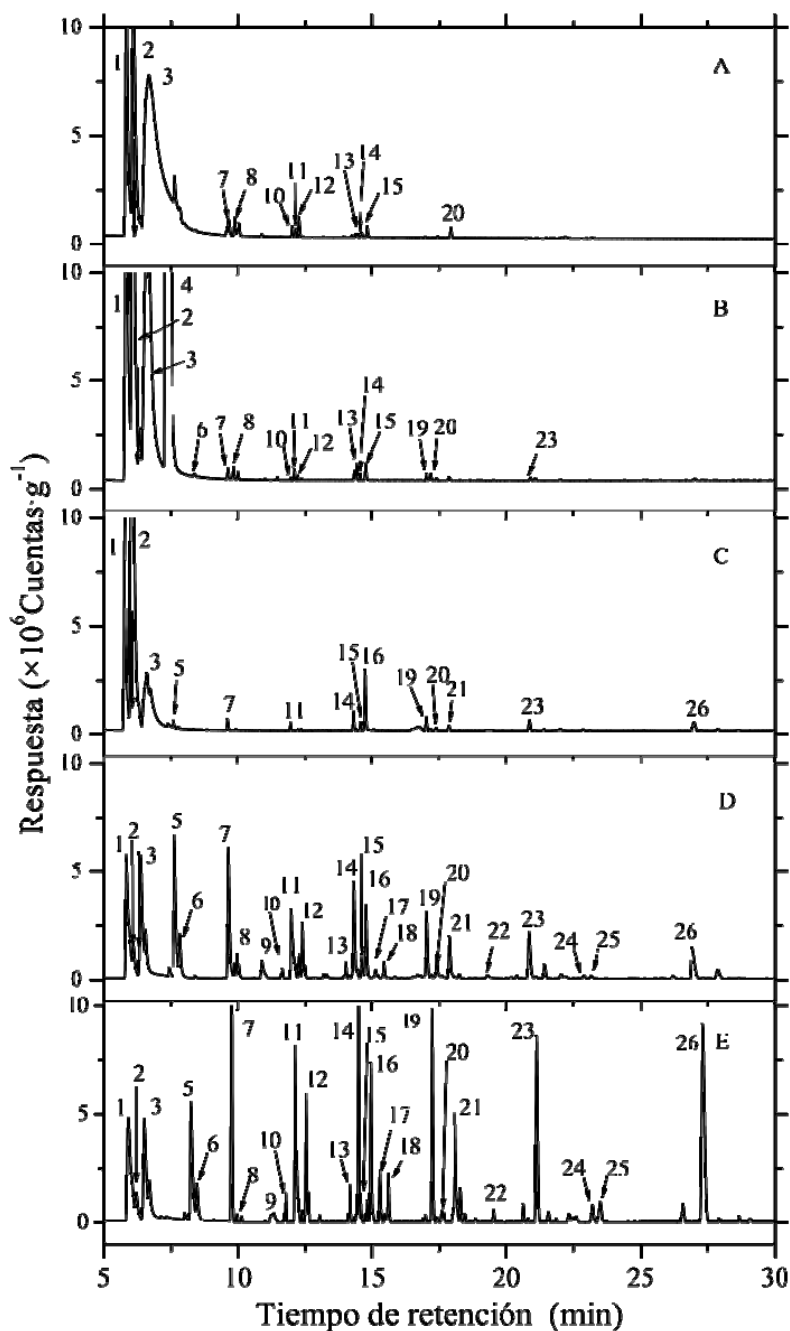
En este mismo pirograma encontramos la formación de algunos hidrocarburos alifáticos saturados aunque no son muy abundantes, también se observó la presencia de un ácido carboxílico, el ácido acético, aunque la presencia de este tipo de compuestos no se espera que sea significativa en la pirólisis del AE, porque es muy favorecida la descarboxilación del grupo ácido sobre la fragmentación de la cadena alifática [Hartgers et al., 1995], por otro lado la columna empleada en este análisis no resuelve bien a este tipo de compuestos.

En el segundo pirograma (Figura IV.8D), es el resultado de la pirólisis de una mezcla de ácido esteárico en dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) al 1%. En esta muestra se observó un comportamiento similar al del AE puro en lo que respecta a la naturaleza alifática lineal insaturada, más sin embargo, las abundancias de los compuestos detectados fueron diferentes a los observados en el pirograma del AE, las cuales disminuyeron a excepción del dióxido de carbono que aumentó ligeramente, esto se debió a la carbonización y posterior oxidación de los residuos del AE sobre la matriz de dióxido de silicio [Bozzano *et al.*, 2002, Blaszó *et al.*, 2005 y Faure *et al.*, 2006a].

Blaszó y colaboradores en el 2005 reportaron la influencia que tiene un sustrato o matriz durante la volatilización, o fragmentación, de una sustancia orgánica al ser sometida a pirólisis. Determinan que el simple hecho de hacer pasar los gases generados de un compuesto orgánico puro pirolizado por un sustrato como son los aluminosilicatos, eran substancialmente modificados la distribución y estructura de los compuestos resultantes en los pirogramas de dichas muestras [Faure *et al.*, 2006b]. Por otro lado, el hecho de que una matriz pueda retener una fracción de los volátiles generados, repercute significativamente en la sensibilidad del método de análisis, ya que sólo una fracción de la totalidad de la MO contenida en un suelo será detectada y por lo consiguiente la cuantificación de los componentes de ese suelo será sesgada [Saiz-Jimenez, 1994 y Faure *et al.*, 2006a y b].

Para el tercer pirograma (Figura IV.8C) correspondiente a la pirólisis de la mezcla de AE en óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) al 1%, se observó un cambio drástico en la abundancia de los compuestos detectados; desaparecen muchos de los compuestos anteriormente detectados, pero subsisten aquellos que en la pirólisis del AE puro fueron los más abundantes, entre los que se encontraron son: eteno, propeno, 1,3-butadieno, 1-penteno, 1-hexeno, hexano, benceno, 1-heptano, 2,4-dimetil-pentano, metil-benceno, 1-octeno y 1-noneno, donde casi todos ellos tienen la peculiaridad de ser al menos mono-insaturados aunque en términos generales.





**Figura IV.8.** Pirogramas de mezclas de ácido esteárico al 1% en diferentes sustratos: A) Simulante de suelo marciano NASA Mars-1, B) Sulfato férrico, C) Óxido férrico, D) Dióxido de silicio, E) Ácido esteárico puro. Descripción de los compuestos numerados: 1) Aire ( $N_2$  y  $O_2$ ), 2) Dióxido de carbono, 3) Eteno, 4) Dióxido de azufre, 5) Propeno, 6) Propano, 7) 1,3-Butadieno, 8) Buteno, 9) Ácido Acético, 10) Ciclopenteno, 11) 1-Penteno, 12) Ciclopentano, 13) 1,3 Hexadieno, 14) 1-Hexeno, 15) Benceno, 16) Hexano, 17) 1,3,5-hexatrieno, 18) Ciclohexeno, 19) 1-Heptano, 20) Metil-benceno, 21) 2,4-Dimetil-pentano, 22) Cicloheptano, 23) 1-Octeno, 24) Estireno, 25) 4-Metil-ciclohepteno y 26) 1-Noneno.

El mecanismo de fragmentación parece ser el mismo al dióxido de silicio, con la diferencia de que la concentración de los compuestos generados es menor. Es de remarcar el incremento significativo de dióxido de carbono producido durante pirólisis de AE en este substrato, donde el proceso de oxidación de la MO se promueve por la reducción del óxido férrico a ferroso, inhibiendo el proceso de volatilización, siendo más favorecida la retención y posterior oxidación de los compuestos formados durante la pirólisis [Blazsó y Jackab, 1999 y Oliveira et al., 2004].

El cuarto pirograma, (Figura IV.8B) correspondiente a la pirólisis de la mezcla de AE en sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) al 1%, en el cual también se observó un cambio significativo en comparación con el AE puro, a primera vista resulta relativamente similar al óxido férrico con la disminución de la cantidad de compuestos así como en sus abundancias, en comparación con este último se detectaron casi todos los compuestos evolucionados de este a excepción del 1-noneno, adicionalmente se identificaron al: propano, butano, ciclopenteno, ciclopentano, que a comparación de los anteriores la composición principal es de hidrocarburos saturados, por lo que el mecanismo de fragmentación difiere al del AE puro y no es efecto de la concentración como se podría considerar para el caso del óxido férrico, por lo que la fragmentación del AE está conducida por otros factores adicionalmente a la ruptura y la recombinación vía radicales libres [Blazsó y Jakab, 1999].

Otra diferencia importante es la aparición de dióxido de azufre producto de la descomposición térmica del sulfato (Figura IV.22) considerado como un agente oxidante fuerte [Navarro-González et al., 2006], en la misma figura se determinó la formación de fragmento de  $m/z$  80 asignado como  $\text{SO}_3^+$ , esta especie en particular, puede ser particularmente oxidante, capaz de ceder un oxígeno al medio para formar dióxido de azufre. A su vez estos efectos son influenciados por las propiedades físicas del sólido (tamaño de las partículas, porosidad, defectos en su superficie, etc.) [Boldyrev, 1993] y la reactividad química de este (composición, estado redox, etc.) [Blazsó, 2005 y Gellings y Bouwmeester, 2000].

Por último, se analizó la mezcla del 1% de AE en el simulante de suelo marciano NASA Mars-1 (Figura IV.8A), este suelo está compuesto de una mezcla de plagioclasas (silicatos de sodio y calcio, ~66.8%), óxidos de hierro (15.6%) y de otros minerales alcalinotérreos (9.2%) [Allen et al., 1998 y Carpenter et al., 2003], en él se observó el mayor cambio en la serie de pirogramas, semejantemente al óxido y sulfato férrico exhibió una marcada disminución en la cantidad de compuestos detectados y abundancia de éstos. Al parecer, el proceso de modificación de la materia orgánica debido a la matriz más compleja es reforzado o intensificado, es decir el efecto fue mayor que en el dióxido de silicio o en el óxido férrico por separados, por lo que su caracterización termoquímica fue necesaria y los resultados de este serán discutidos con mayor detenimiento en el apartado IV.4.

Se observó que los compuestos en común para todos los pirogramas poseen naturaleza monoinsaturada y aromática principalmente, y son: eteno, 1,3-butadieno, 1-penteno, 1-hexeno, benceno y metilbenceno, por lo que la fragmentación vía radicales libres fue el principal mecanismo de reacción durante la pirólisis, mientras que los mecanismos que promueven la formación de alcanos y ciclo alquenos parecen ser afectados más por el sustrato, esto se aprecia cuando comparamos a las sales de férricas de las que se concluyó que la actividad catalítica se pueden enumerar de la siguiente manera: Mars-1 > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanto para la generación de fragmentos orgánicos como en la oxidación de éstos. La tendencia en la actividad catalítica de estos sustratos parece ser similar a lo reportado para los catalizadores empleados para la eliminación poscombustión de residuos orgánicos generados por motores a gasolina [Sarbak y Surna, 2003].

Del estudio del efecto de matriz por pirólisis del ácido esteárico se puede afirmar que un sustrato, o una mezcla de ellos, capaz de interferir significativamente con la cuantificación e identificación de materia orgánica que pueda ser contenida en ellos, constituyendo una limitación experimental severa, principalmente para bajas concentraciones de MO tales como las que se esperan en la superficie de Marte, por lo que la detección de ésta se vuelve un problema técnico que resolver si es que se va a

emplear estos tipos de metodologías en la búsqueda de MO por las próximas misiones al Planeta.

Paralelamente al estudio de pirólisis, se realizó el estudio por termovolatilización del ácido esteárico en las mismas muestras con el afán de determinar si los procesos y limitaciones de la pirólisis ocurren también en esta metodología de análisis.

Para interpretar los resultados de termovolatilización se requirió la interpretación simultanea de los termogramas de las mezclas estudiadas (Figura IV.9, columna izquierda) y así como los mapas de intensidad de las relaciones masa/carga de los fragmentos detectados por el espectrómetro de masas en el rango de 40 a 100 uma (Figura IV.9 columna derecha), este rango de adquisición por el EM fue ajustado de tal manera que los resultados obtenidos por este estudio fuera lo más comparable con los resultados obtenidos por pirólisis, discutida en párrafos anteriores.

A diferencia de la pirólisis, la termovolatilización puede analizar compuestos de número mayor de carbono, y no presenta discriminación de los compuestos transferidos al espectrómetro de masas por la retención selectiva que ocurre con las columnas cromatográficas. La transferencia de compuestos desde la zona volatilización hasta la cámara de ionización se mantuvieron a 200°C, esto para impedir la condensación de los compuestos liberados, movilizados a través de una línea de transferencia desactivada.

Los mapas de intensidad de la figura IV.9 están contruidos con la finalidad de indicar las regiones en las que se presenta una mayor abundancia de fragmentos ( $m/z$ ) en función de la temperatura en que van siendo detectados por el espectrómetro de masas. La abundancia de cada uno de los fragmentos se representa en escala de color, la cual se localiza al costado derecho de la figura, las unidades empleadas en la escala es  $1 \times 10^5$  cuentas $\cdot g^{-1}$ .

La primer muestra analizada fue el ácido esteárico puro (Figura IV.9E), que de forma similar al apartado IV.3.1 fue empleada para ser el punto de comparación de las mezclas

de este. En esta figura se observó que la termovolatilización del AE puede dividirse en la evolución de dióxido de carbono y de compuestos orgánicos. La evolución de CO<sub>2</sub> ( $m/z$  44) ocurre en dos eventos entre 200°C y 700°C. El primero, una evolución paulatina entre 200°C a 450°C, centrada en 383°C, relacionada a la descarboxilación parcial del AE a bajas temperaturas. El segundo evento ocurre entre 459°C y 700°C, que corresponde a la descarboxilación de los ácidos orgánicos derivados de la termólisis del AE [Hartgers *et al.*, 1995], estos no fueron detectados en Pir-CG/EM debido a la característica polar de la columna y al tamaño de éstos, por lo que de ser producidos por la pirólisis se debieron quedar retenidos fuertemente por la columna. A partir de esta temperatura se observó una pequeña y constante evolución de CO<sub>2</sub> debida a la combustión de los residuos carbonizados del AE [Bozzano *et al.*, 2002] que reaccionan con las trazas de oxígeno y agua provenientes de micro fugas del sistema.

La evolución de fragmentos orgánicos ocurrió entre 380°C a 800°C, en dos eventos. El primer presentó se centró en 539°C, los fragmentos de  $m/z$ : 41, 55, 67, 69, 78, 79, 81, 91, 95 y 98 cuya distribución y abundancias guardan coherencia con los picos bases y fragmentos representativos de las compuestos observados en pirólisis (Figura IV.8E) con estos fragmentos se pueden justificar la existencia de compuestos hasta C<sub>8</sub>. Este evento concordó con la evolución de los ácidos orgánicos de acuerdo a lo observado para el CO<sub>2</sub> a temperaturas intermedias. El segundo evento se centró en 592°C, caracterizado por la evolución de fragmentos de  $m/z$  mayores entre los que se encontraron: 105, 120, 140 y 154, estos asociados con compuestos aromáticos mayores de C<sub>8</sub>, como el xileno, metil-estireno, etil- metil-benceno, etc., que también fueron congruentes con los observado previamente en pirólisis de este compuesto.

La distribución de los fragmentos así como las abundancias relacionadas a estos ocurrió de forma concentrada entre los 400°C y 600°C, de acuerdo a lo observado en el mapa de intensidades para esta muestra (Figura IV.9E), adicionalmente se puede apreciar que la evolución de dichos fragmentos forman distribuciones en forma de parches alrededor de determinadas relaciones  $m/z$ , previamente descritas, que presentan variaciones de  $m/z \pm 2$  una, debidas al número de hidrógenos que puede poseer un

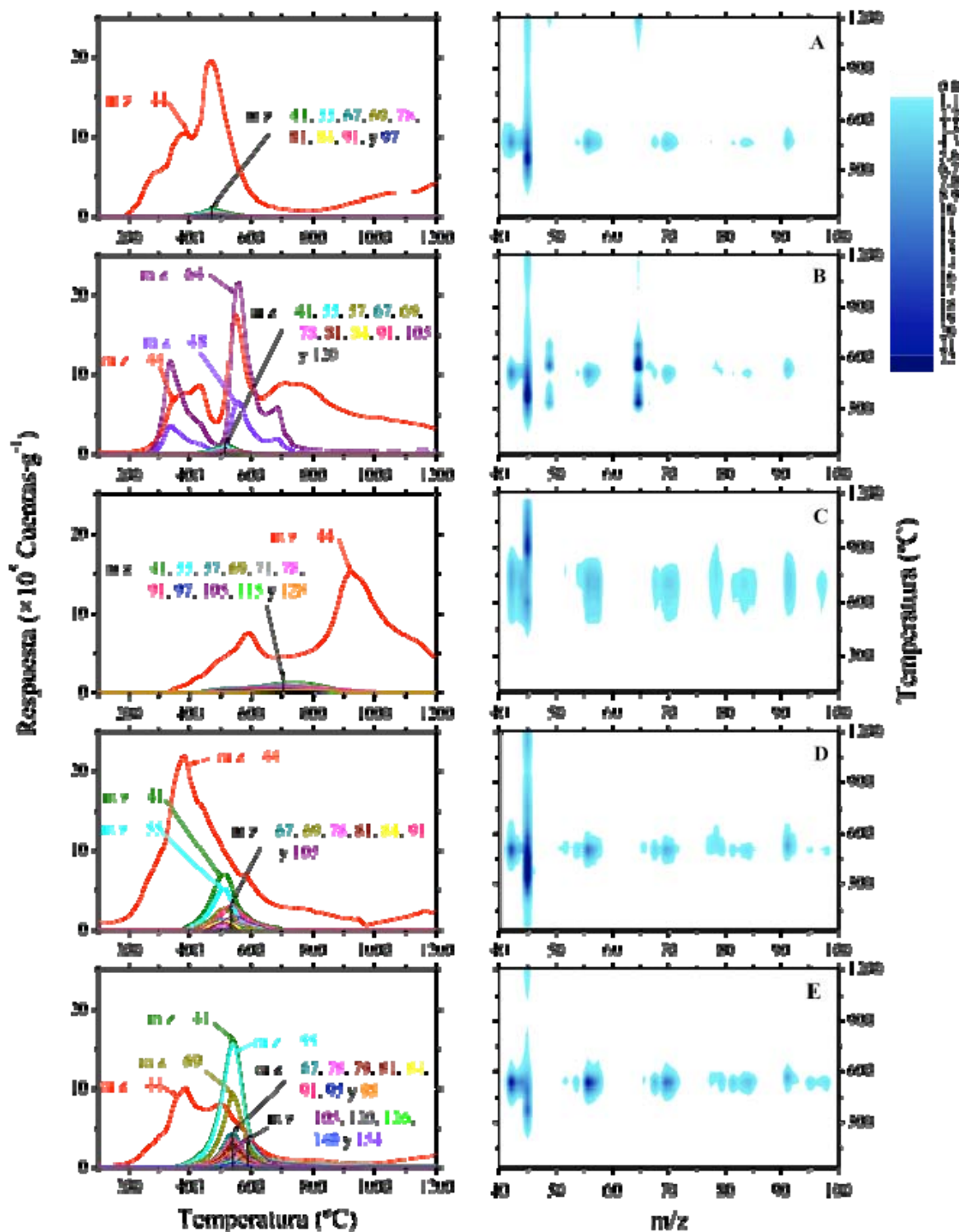


Figura IV.9. Termogramas y mapas de intensidad de la evolución de iones de mezclas de ácido esteárico al 1% en diferentes sustratos: A) Simulante de suelo marciano NASA Mars-1, B) Sulfato férrico, C) Óxido férrico, D) Dióxido de silicio, E) Ácido esteárico puro.

compuesto con un número “n” de carbonos, esta variación puede dar noción del número de insaturaciones que podría tener los fragmentos en una determinada relación  $m/z$ .

La siguiente muestra analizada fue la mezcla de dióxido de silicio dopado al 1% con ácido esteárico (Figura IV.9D), en este termograma se observó un cambio significativo en las abundancias de  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44), como en los fragmentos orgánicos. El  $\text{CO}_2$  presentó un incremento significativo en su producción, así como el rango de temperaturas en el que se observó, el cual abarcó de 200°C a 900°C centrándose en 380°C, abarcando los dos eventos de descarboxilación previamente descritos para el AE, esto indicó que la cinética de descomposición fue diferente, favoreciendo a la descarboxilación sobre la formación de ácidos carboxílicos. Se observó también, un ligero incremento significativo en la evolución de  $\text{CO}_2$  a temperaturas mayores a 900°C, atribuido a una mayor formación de los residuos carbonizados debidos la presencia del dióxido de silicio como matriz.

La producción de fragmentos orgánicos para esta muestra, fue influida por el efecto de la matriz, es decir, en términos generales se observaron los mismo fragmentos que en el análisis del AE puro, pero en una menor abundancia [Faure et al., 2006b]. Los fragmentos más abundantes fueron ( $m/z$ ): 41, 55, 67, 69, 78, 91, y 105, un cambio significativo en esta muestra es la mayor abundancia de fragmentos asociados a compuestos aromáticos (los tres últimos fragmentos) en comparación a los asociados a compuestos alifáticos, esto se atribuyó a la ciclización de los fragmentos poliinsaturados producto de la termólisis [Hartgers et al., 1995 y Tolvanen et al, 2007] acrecentada por la interacción con la matriz [Blaszó et al., 2005 y Faure et al., 2006a]. Llevando a la formación de compuestos se relacionan con el benceno, metil-benceno y etil-benceno (o en algún xileno,  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ), lo cual concordó con la baja abundancia de los compuestos mono- y bi-insaturados en comparación a lo observado en la termovolatilización del AE puro.

Por otro lado, los fragmentos de masas mayores ( $m/z$ ), 120, 140 y 154, también fueron detectados pero su abundancia fue muy baja, probablemente debido a la baja producción

de fragmentos orgánicos a causa de una mayor oxidación, y a que la fragmentación del AE en el dióxido de silicio genere fragmentos más pequeños.

La distribución de fragmentos en relación a sus abundancias en esta muestra (Figura IV.9D) presentó similitud con el obtenido para el AE puro (Figura IV.9E). Las semejanzas entre ellas fueron, el rango de evolución de los fragmentos orgánicos (400°C a 600°C) y la variación en  $m/z$  de  $\pm 2$  uma. Mientras que las diferencias fueron, las abundancias registradas en los fragmentos producidos y el incremento significativo en la producción, como en el rango de evolución del CO<sub>2</sub>.

El análisis por termovolatilización de la muestra de óxido férrico dopado con 1% de ácido esteárico (Figura IV.9c) exhibió un cambio muy significativo en comparación de las dos muestras anteriores, que se caracterizó por tres grandes eventos. Los dos primeros, evoluciones importantes debidas a la producción de CO<sub>2</sub>, a partir de la oxidación de la materia orgánica. La primera evolución se presentó en rango de 320°C a 720°C, con máximo en 590°C relacionada con la reducción del óxido férrico a magnetita [Bell et al., 1993 e Iñiguez et al., 2009] y de 720°C a 1200°C con máximo en 915°C, se relaciona con la reducción de magnetita a hierro metálico [Iñiguez et al., 2009], en ambos casos la MO sirvió como el agente reductor. Estos dos procesos pueden observarse con mayor claridad en la figura IV.14, y serán explicados en el siguiente apartado (IV.4).

La evolución de los fragmentos orgánicos producto de volatilización del AE en esta matriz fue el más alterado de toda la serie estudiada, el cambio significativo tuvo lugar en el rango de detección de la MO, que para esta muestra ocurrió entre 420°C y 960°C con un máximo en 695°C, que normalmente a esta se le encuentra entre 200°C y 600°C [Barros et al., 2007]. La producción de fragmentos orgánicos empezó en el mismo rango que en los dos casos anteriores pero en una mínima abundancia, la máxima evolución se alcanzó entre 630°C y 820°C, estas temperaturas correspondieron con la mínima la producción de CO<sub>2</sub> entre los procesos de reducción de los óxidos hierro. A partir de 820°C la detección de fragmentos orgánicos decreció monótonamente hasta concluir en 960°C. La razón del porque del corrimiento en las temperaturas de evolución de la MO,



no se ha aclarado, pero se supuso que de cierta manera el sustrato formó un tipo de complejo estable con la materia orgánica, la cual iba empleando en su reducción, esta conjetura se basó en el hecho que no se observó ninguno de los dos procesos de descarboxilación anteriormente reportados para el AE. Los fragmentos orgánicos observados en esta muestra son ( $m/z$ ): 41, 55, 57, 69, 71, 78, 91, 97, 105, 115 y 128 que son similares a los detectados anteriormente, que de acuerdo a sus abundancias su naturaleza es principalmente alifática.

La distribución de fragmentos en relación a sus abundancias para esta muestra (Figura IV.9D) también presentó significativas diferencias con los obtenidos para el AE puro y la muestra de dióxido de silicio dopada con AE (Figuras IV.9E y D). En esta figura se observó que el proceso evolución tanto para el CO<sub>2</sub>, como para los fragmentos orgánicos, comienzan y tienen sus máximas abundancias a una mayor temperatura. Otra gran diferencia es la variación en  $m/z \pm 4$  una, lo cual se asoció con la pérdida de hidrógenos por parte la MO, los cuales debieron ser empleados óxidos de hierro durante el proceso de reducción.

La termovolatilización de la muestra de sulfato férrico dopada con ácido esteárico al 1% se presenta en la figura IV.9B. Esta muestra se caracterizó por la presencia del patrón típico de la descomposición de sulfatos (Tablas IV.2 y VI.6) identificado por la presencia de los fragmentos de  $m/z$  64 y 48 (SO<sub>2</sub> y SO, respectivamente). El cual presentó en dos etapas, la primera ocurrió entre 300°C y 450°C centrada en 330°C y la segunda en 500°C a 700°C centrada en 570°C, este proceso influyó a los procesos de la evolución de CO<sub>2</sub> y de la materia orgánica, siendo muy notorio para el CO<sub>2</sub>, el cual siguió un perfil similar.

La producción de CO<sub>2</sub> ocurrió en tres eventos, los dos primeros localizados en 280°C a 434°C, centrada en 460°C, producto de la descarboxilación del AE, y de 480°C a 545°C, centrada en 633°C, producto de la combustión del AE por la reacción con el dióxido de azufre producto de la descomposición del sulfato. El último evento abarcó de 633°C a 900°C centrada en 730°C relacionado con la oxidación de la materia orgánica carbonizada

en el sustrato y oxidada por la reducción del óxido férrico [Iñiguez *et al.*, 2009], producto final de la descomposición térmica del sulfato férrico.

La termovolatilización de los fragmentos orgánicos en esta muestra presentó una disminución importante en sus abundancias en comparación con los casos anteriores. Los fragmentos característicos fueron: ( $m/z$ ): 41, 55, 57, 67, 69, 78, 81, 84, 91 y 97, cuya naturaleza es principalmente alifática, la fuerte disminución de sus abundancias se debe a la proceso de oxidación inducido por múltiples especies oxidantes generadas *in situ* por la descomposición del sulfato férrico.

Aparentemente, la oxidación térmica del AE por el  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$  es mucho más eficiente en el proceso de termovolatilización que por pirólisis, esto se explicó por el tiempo en que interaccionan las especies oxidantes (por ejemplo:  $\text{SO}_2$ ) con los fragmentos orgánicos. En el caso de la pirólisis el calentamiento es tan rápido ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{mseg}^{-1}$ ) que la oxidación ocurre mayoritariamente en fase gaseosa con cierta interacción con el sustrato sólido, mientras que para la TV el proceso de oxidación ocurre en una primera etapa en estado sólido antes de que la MO pueda ser volatilizada causando así un grado mayor de carbonización, esto debido al programa térmico más lento ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

La interpretación del mapa de intensidades de la muestra (Figura IV.9B) corroboró esta hipótesis, se observó una distribución de fragmentos muy similar a la observada en el dióxido de silicio, pero difiere en los rangos de temperatura donde evolucionan y en las abundancias observadas. También se evidenció que el proceso de oxidación debió ser más fuerte, ya que la variación en  $m/z$  fue mínima ( $\pm 2$  uma) indicando que la oxidación de la MO no fue llevada a cabo por una pérdida de hidrógeno como en caso del óxido férrico.

El último termograma de la serie corresponde a la mezcla del simulante de suelo marciano NASA Mars-1 dopado con AE al 1% (Figura IV.9A), en el cual se observó el cambio más drástico de la serie, caracterizado por una importante evolución de  $\text{CO}_2$  y una mínima producción de fragmentos orgánicos, similar a lo observado por pirólisis. La

evolución de CO<sub>2</sub> se presentó en tres eventos: el primero de 190°C a 408°C, centrado en 385°C asignado a la oxidación inducida por la descomposición por la matriz de silicatos [Jackson y Barak, 2005], el segundo de 408°C a 600°C centrado en 465°C asignado a la oxidación de la MO mediada por la reducción de óxidos y oxihidróxidos de hierro [Bell et al., 1993 e Iñiguez et al., 2009] y la tercera comprendida entre los 600°C a 1200°C asignada a la reducción final de los óxidos de hierro a hierro metálico [Iñiguez et al., 2009]

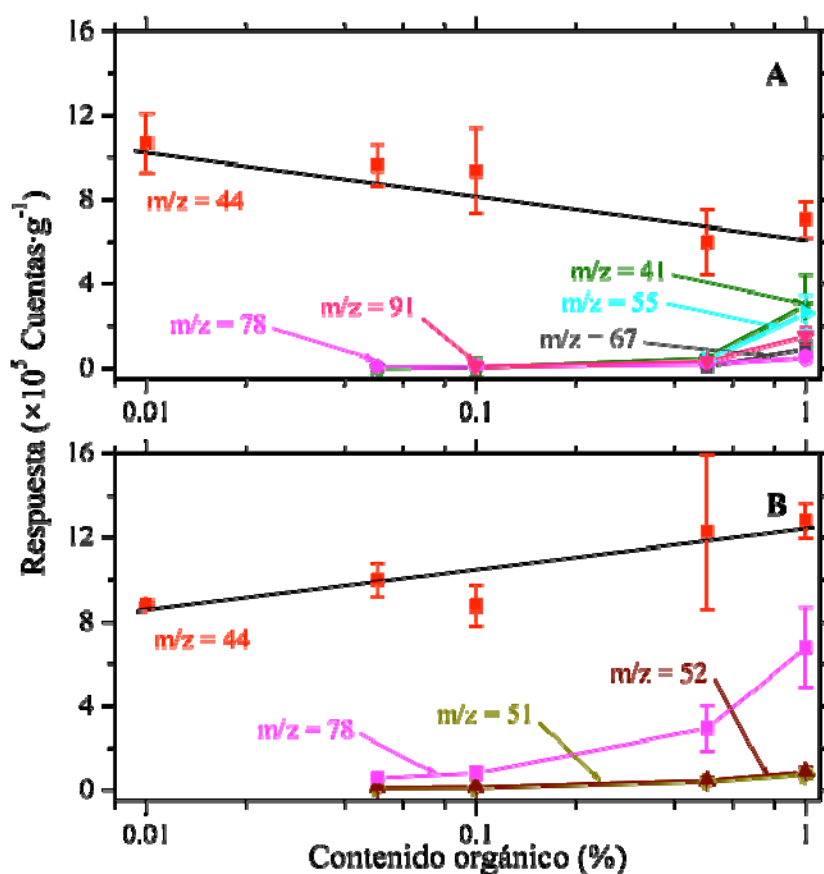
La compleja composición mineral del simulante de suelo marciano NASA Mars-1, constituido principalmente por plagioclasas, aluminosilicatos, y óxidos de hierro (hematita y magnetita) puede originar un efecto de reforzamiento en el proceso de oxidación. Es decir que el efecto conjunto de estos minerales formase un oxidante más eficiente que por separado. Por ejemplo, sería conjuntar la eficiente descarboxilación del SiO<sub>2</sub> y la oxidación mediada por la reducción del óxido férrico. De cierta forma el simulante de suelo marciano NASA Mars-1 reacciona de esta forma, por verlo de una forma simplificada, pero no se debe perder en cuenta que este suelo posee más de una fase mineral y múltiples componentes, que pueden amplificar más la oxidación. Un estudio más detallado acerca de este suelo será descrito en el apartado IV.4.

La evolución de fragmentos orgánicos es severamente afectada por este efecto combinado de oxidantes, pero los fragmentos de masas detectadas fueron similares a las de anteriores sustratos y fueron (*m/z*): 41, 55, 67, 69, 78, 81, 84, 91 y 97. Por lo que se considera que cada compuesto orgánico ha de poseer una serie de compuestos o fragmentos representativos los cuales podrían ser empleados para estudiar el comportamiento térmico, térmico/oxidativo de éstos sustratos al variar la concentración de la materia orgánica.

Esta idea se estudió para el simulante marciano NASA Mars-1 en una serie de mezclas de ácido esteárico y mellítico, que es otro ácido orgánico de interés astrobiológico para Marte, en diferentes concentraciones comenzando en 1% hasta llegar al 0.01%. La figura

IV.10 se construyó con las integración de las áreas debajo las curvas para estas series de concentración, por triplicado, para ciertas relaciones  $m/z$ .

En estas gráficas se observó que en ambos ácidos la formación y conservación de los fragmentos seleccionados decae casi logarítmicamente cuando la concentración de la materia orgánica disminuye, donde los fragmentos de masas ( $m/z$ ) 78 y 91 son los últimos en ser detectados a concentraciones tan bajas como 0.05%. cuando se sobrepasa la concentración del 0.1%, se detectó la presencia de los otros fragmentos orgánicos característicos para ambos ácidos. Al aumentar la concentración a 1%, se observan todos los fragmentos recurrentes previamente descritos para TV como para pirólisis (Figura IV.10A). Estudiar este proceso más allá del 1% carece de sentido, ya que no se espera una concentración más elevada de compuestos orgánico en los suelos de Marte.



**Figura IV.10.** Sensibilidad de la TV/EM en el análisis de dos ácidos de Benner. Los compuestos analizados fueron: A) Ácido Esteárico,  $C_{18}H_{36}O_2$  y B) Ácido Mellítico,  $C_{12}H_6O_{12}$ .

Se concluye que en pirólisis como en la termovolatilización presentan procesos similares de: volatilización, fragmentación, recombinación y oxidación de la MO, al analizar paralelamente muestras que contenían una cantidad fija de AE en diferentes sustratos por ambas técnicas. Se dedujo que las diferencias en los procesos son inherentes a la matriz mineral y no al proceso de volatilización térmica, por lo que resultó importante estudiar los factores que inducen la transformación y/o la oxidación de la materia orgánica durante metodologías térmicas cuando es contenida en una matriz mineral.

El efecto que un suelo o matriz mineral puede dividirse en dos procesos independientes, el primero tiene que ver con la alteración o modificación estructural de los fragmentos orgánicos producidos durante la termovolatilización de la MO, cuando ésta pasa a través de la matriz mineral. Investigaciones realizadas por Blazsó en el 2005 demostraron que los fragmentos termovolatilizados de un compuesto orgánico puro al ser pasados a través una matriz mineral son modificados estructuralmente de forma catalítica, de tal manera que los fragmentos resultantes difieren significativamente del compuestos, tanto que los haces prácticamente irreconocible la huella química del compuesto original. Esto artefacto ocurre de forma diferente para cada sustrato, de tal forma que este proceso representa una limitante seria para la termovolatilización y pirólisis analítica [Saiz-Jimenez, 1994 y Blazsó, 2005].

El segundo proceso inducido por el efecto de matriz es la oxidación de los fragmentos orgánicos por la interacción de estos con la superficie del mineral. Durante el proceso de calentamiento para lograr la termovolatilización de la MO, el sustrato mineral o matriz puede realizar procesos intrínsecos a él mismo, por ejemplo: de transición de fase, reducción o descomposición, los cuales pueden reaccionar con los compuestos o fragmentos orgánicos recién formados por la termólisis [Boldyrev, 1993, Oliveira et al., 2004 e Iñiguez et al., 2009]. Las principales agentes oxidantes con los que puede reaccionar la MO son: los hidroxilos, provenientes de hidróxidos metálicos, agua de cristalización o hidroxilos estructurales. Con oxígeno radical provenientes de la

descomposición de óxidos, nitratos, sulfatos y otras sales oxigenadas y la reducción de metales transición [Blazsó y Jakab, 1999, Boyton et al., 2001 y Jackson y Barak 2005].

#### IV.3.2. ESTUDIO DE LA COMBUSTIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA INDUCIDA POR ÓXIDOS INORGÁNICOS DURANTE LA TV/EM.

Este subapartado describe la combustión de la materia orgánica inducida por la descomposición por óxidos metálicos que se consideran presentes en la superficie de Marte.

La naturaleza oxidante de los suelos marcianos ha sido sugerida a partir de la interpretación de los resultados de los experimentos biológicos y moleculares de los Vikingos [por ejemplo: Klein et al., 1979, Biemann, 1979a y Schuerger et al., 2008], y posteriormente por la información aportada por los robots *Opportunity* y *Spirit* acerca de las condiciones oxidantes en las que se formaron ciertos tipos de rocas y suelos marcianos. La presencia y composición de las sales que forma parte del suelo marciano solamente habían sido propuestas indirectamente por la interpretación de resultados de los análisis realizados por estas misiones.

Recientemente, la misión Fénix aportó la composición de sales encontradas en el suelo polar marciano, [Hecht et al., 2009], de entre los muchos componentes reportó la presencia de percloratos (principalmente de magnesio, sodio), probablemente el resultado más sorprendente e interesante [Hecht et al., 2009 y Kounaves et al., 2010]. La presencia de este anión expuso el carácter oxidante que el suelo marciano posee, teniendo como consecuencia la creación nuevas hipótesis de cómo este tipo de sales pudieron interferir con los experimentos de búsqueda de materia orgánica en las pasadas misiones, develando a la vez nuevas complicaciones experimentales que deben enfrentar las próximas misiones robóticas para lograr dicho objetivo.

Las interferencias que pueden causar la presencia de percloratos durante el proceso de termovolatilización en cualquiera de sus dos variantes (pirólisis o análisis de gases evolucionados) es muy importante, ya que este anión funciona como un oxidante fuerte

liberando cuatro equivalentes de oxígeno por uno de perclorato, los cuales reaccionarán energéticamente con los compuestos orgánicos liberados del sustrato mineral, produciendo CO, CO<sub>2</sub>, HCl, ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y algún derivado clorado a niveles traza [Singh *et al.*, 2000]. Este proceso es conducido por la descomposición térmica autocatalítica del perclorato [Boldyrev, 1993 y Singh *et al.*, 2000].

En el caso particular de los resultados obtenidos por el instrumento TEGA abordo de la misión Fénix, no detectó la presencia de materia orgánica en ninguno de sus experimentos, más sin embargo, observó una significativa liberación de CO<sub>2</sub> entre 200 a 600°C en muchas de las muestras de suelo analizadas por Fénix. Esta producción de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas puede deberse a cualquiera de esta combinaciones: 1) desorción de CO<sub>2</sub> absorbido, 2) descomposición de carbonatos de hierro o magnesio y 3) combustión de moléculas orgánicas [Boyton *et al.*, 2009].

La presencia de compuestos orgánicos nitrogenados en los suelos marcianos no ha sido reportada hasta el momento en sus formas orgánicas o inorgánicas [Boyton *et al.*, 2009], esto puede deberse a la oxidación inducida por percloratos, en literatura se ha descrito que la descomposición de sales orgánicas aminadas de percloratos no producen óxidos de nitrógeno, ni otros compuestos nitrogenados, explican que el nitrógeno probablemente se escapa de la oxidación en forma de nitrógeno molecular [Singh *et al.*, 2000].

El rango de temperatura de descomposición de los percloratos de sodio y magnesio son de 800°C a 950°C y 400°C a 600°C respectivamente, caracterizándose por la liberación de los fragmentos ( $m/z$ ) 16(O<sup>+</sup>), 32(O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 35(<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>), 37(<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup>), 70(<sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>), 72(<sup>35-37</sup>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>) y 74(<sup>37</sup>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>). Pero estas temperaturas de descomposición pueden ser desplazadas a rangos menores, 250°C a 600°C, por la presencia de: defectos en la estructura cristalina del perclorato, aniones HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> o PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [Boldyrev, 1993], óxidos metálicos [Rudloff y Freeman, 1970] y de agentes reductores como la materia orgánica o de hidrógeno (H<sub>2</sub>), todos estos disminuyen la estabilidad térmica de los percloratos, incremento en la velocidad de su descomposición [Boldyrev, 1993].

Otro factor que interfiere con los análisis de materia orgánica en suelos es la similitud de la temperaturas de descomposición de percloratos con la de termovolatilización [Navarro-González *et al.*, 2009] o pirólisis analítica [Wampler, 1999 y Barros *et al.*, 2007] de la MO. Por lo que el proceso oxidación ocurre en fase gaseosa [Boldyrev, 1993] generando agua y dióxido de carbono como productos principales, los cuales no podrían ser cuantificados de este proceso, debido a que pueden ser interpretados como contaminación atmosférica en el caso de CO<sub>2</sub> y de deshidratación de minerales para el H<sub>2</sub>O.

Tomando en cuenta lo anterior, el experimento TEGA sería incapaz de cuantificar la materia orgánica estimable como el óxido nítrico, como se propuso en el apartado anterior (IV.2), ya en los suelos donde se posó la misión Fénix, los cuales poseen una concentración de percloratos es alta (~2.5 mM) [Hecht *et al.*, 2009]. El TEGA no era capaz de discriminar la evolución de nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) de monóxido de carbono (CO) ambos con la misma relación *m/z* de 28 uma (masas mono-isotópicas de 28.0061 y 27.9949 uma respectivamente) durante el proceso de combustión donde el CO es parte del patrón de fragmentación del CO<sub>2</sub> en espectrometría de masas.

La ausencia de iones cloro en los resultados aportados por el TEGA puede deberse a dos causas: la primera tiene que ver la concentración de sodio y potasio en las muestras de suelo en el sitio del Fénix (1.4 y 0.4 mM, respectivamente) [Hecht *et al.*, 2009y Kounaves *et al.*, 2010], estos cationes pudieron captar al cloruro producido durante la TV, formando las correspondientes sales que son muy estables térmicamente. La otra causa tiene que ver con aleación metálica rica en níquel [Lauer *et al.*, 2009] con la que fue construida la cámara de termovolatilización del TEGA, ya que dicha aleación es reactiva a cloruros [Navarro-González, *Comunicación personal*].

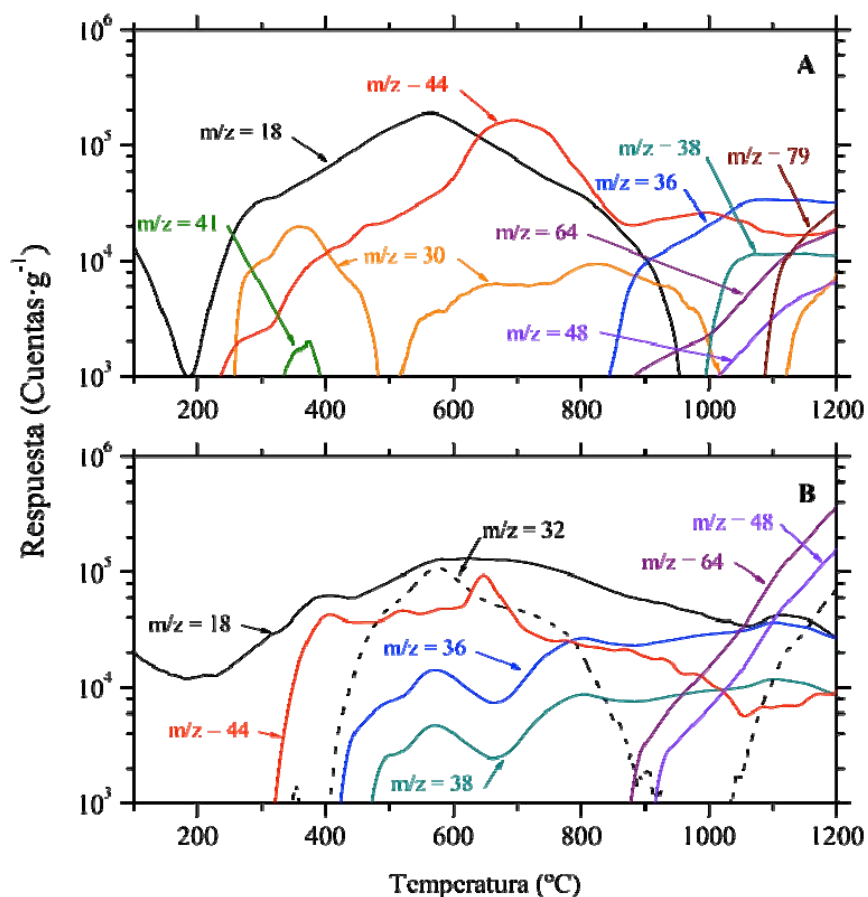
En la figura IV.11 muestra un ejemplo de cómo la presencia de percloratos afecta el patrón de termovolatilización de una muestra de suelo, se compararon los patrones de TV/EM de una muestra del Yungay en el Desierto de Atacama, Chile, sin perclorato de sodio (Figura IV.11A) y dopada al 1% (Figura IV.11B). La primera diferencia fue la



aparición de los fragmentos de  $m/z$  36 y 38, en una proporción 3:1, asignados al cloruro de hidrógeno, a bajas temperaturas a partir 420°C, que se extiende hasta los 1200°C, esto debido a la contribución debida a cloruros inherentes a la muestra ( $\geq 900^\circ\text{C}$ ) como se observa en la figura IV.11A.

El siguiente cambio es el aumento considerablemente de la evolución de  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44) alrededor de 300°C hasta 420°C, en donde previamente evolucionaban fragmentos de  $m/z$  30 y 41 relacionados con la MO en esta muestra, los cuales no fueron no se detectaron en la muestra adicionada con percloratos (Figuras IV.11.A y B). Por otro lado, la máxima evolución para el  $\text{CO}_2$  en la muestra sin oxidante se encontró centrada en  $\sim 650^\circ\text{C}$ , que se relacionó con la oxidación de la materia orgánica debida a la reacción con átomos de oxígeno liberados de la reducción de los óxidos de hierro [Iñiguez *et al.*, 2009], mientras que en la muestra adicionada con percloratos se presentó en dos máximos locales, el primero centrado en 400°C, que correspondió con la descomposición del perclorato, mientras que el segundo ocurre aproximadamente a 650°C, debida a la oxidación de la MO sobrante la reacción con átomos de oxígeno liberados de la reducción de los óxidos de hierro [Iñiguez *et al.*, 2009]. El perfil de evolución de  $\text{CO}_2$  debido a la combustión presentó un significativo cambio, pasó de ser muy abundante a altas temperaturas (400°C a 900°C) en la muestra natural a una evolución en un rango más amplio que comienza a bajas temperaturas (300°C a 700°C).

Por último se observó disminución en dos ordenes de magnitud las señales de los fragmentos de  $m/z$  64, 48 y 79, relacionados con la descomposición de sulfatos y fosfatos, probablemente relacionado a la disminución de catalizadores que promueven la descomposición de estas sales [Greenwood *et al.*, 2003 y Hauber y Neukum, 2006] consumidos por la descomposición del perclorato, por lo que la descomposición de estos presentaron un comportamiento más similar a sus sales puras que a los observados previamente en el muestra (Figura IV.11A)



**Figura IV.11.** Termogramas del suelo de la región de Yungay del Desierto de Atacama, sin y con perclorato de sodio. A) Suelo sin oxidante. B) Suelo con 1% de perclorato de sodio.

Otros aniones oxidantes que se esperan en la superficie de Marte y se encuentran relacionados con la presencia de agua líquida son el nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) [Mancinelli R.L., 1996], fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) [Greenwood et al., 2003] y sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) [Hauber y Neukum, 2006] entre otros, los que manera semejante experimentan liberación de oxígeno radical durante la termovolatilización y el proceso de disminución en la temperatura de descomposición en la presencia de un reductor de igual manera que el perclorato [Kolta y Askar, 1975, Lurie y Lianshen, 2000 y Aouad et al., 2002]. Por lo que si se desea detectar MO en Marte se debe proteger de todos éstos agentes oxidante, lo cual nos conduce al tercer y último punto de este apartado.

### IV.3.3. PROTECCIÓN DE LOS FRAGMENTOS ORGÁNICOS PRODUCIDOS POR ANÁLISIS TÉRMICOS MEDIANTE LA REDUCCIÓN QUÍMICA CON HIDRÓGENO.

Se estudió la posibilidad de realizar una reacción de reducción *in situ* capaz de proteger a la materia orgánica de los componentes oxidantes del simulante marciano. Para lograr este cometido se probaron dos clases de reductores, dos en estado sólido térmicamente lábiles que pudiesen descomponerse durante la termovolatilización, y una en forma gaseosa, el hidrógeno. Los reactivos sólidos estudiados fueron el hidruro de litio-aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ) y el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), ambos ampliamente usados en química orgánica para este fin, los cuales resultaron ineficientes, ya que descompusieron a temperaturas inferiores a la volatilización de la MO ( $125^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ , respectivamente) y su capacidad reductora fue limitada debido al número de protones generados por unidad de masa principalmente, y a la dificultad de éstos de reaccionar con las superficies del mineral y a su vez con los compuestos orgánicos que se encuentran en las superficies como en las interfases del mismo.

Dadas estas problemáticas se optó por el empleo de hidrógeno, que además de ser un poderoso reductor, es comúnmente empleado como el mejor gas acarreador por cromatografía de gases. Una de las ventajas inherentes de tener al  $\text{H}_2$  durante el transcurso de la termovolatilización es que éste se difundirá fácilmente en la matriz mineral por lo que de existir un proceso de oxidación este será neutralizado, por lo que este proceso no se verá limitado a las capas superficiales como ocurre con los reductores sólidos, protegiendo eficientemente la MO durante la termovolatilización.

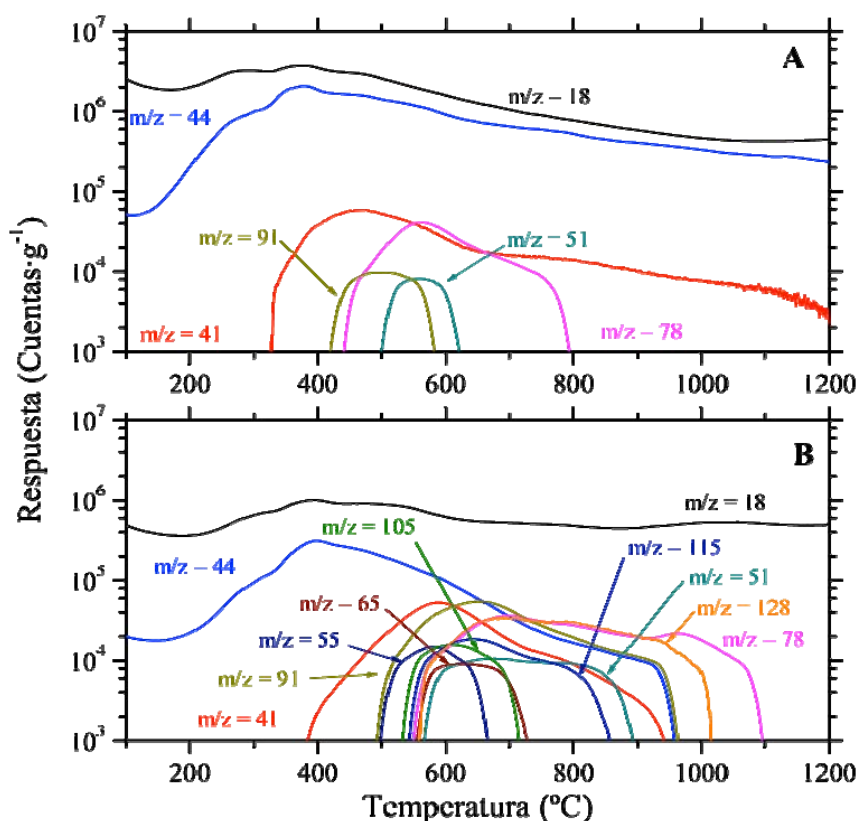
En la figura IV.12 se presenta la comparación de los termogramas para el simulante de suelo marciano NASA Mars-1 en condiciones inertes ( $\text{He}$ ) y reductoras ( $\text{H}_2$ ). La muestra se caracteriza por contener 1200 1440 ppm de carbono, con  $\delta^{13}\text{C}$  de -24, una relación C/N de 11.2 [Navarro-González *et al.*, 2006] con presencia de compuestos orgánicos alifáticos y oxigenados de acuerdo con la caracterización espectroscópica de la materia orgánica extraída [Iñiguez, 2006].

La descripción de la figura IV.12A, fue previamente hecha en el apartando IV.2, por lo que no se ahondará más en ella, solo se retomarán los fragmentos detectados de origen orgánico que fueron ( $m/z$ ): 18, 41, 44, 51, 78 y 91. Sorprendentemente y a pesar de los altos niveles de materia orgánica, el suelo al ser analizado en una atmósfera de helio sólo presenta un modesta evolución de fragmentos que se relacionen con ésta.

El principal fragmento observado es el catión radical alilo de  $m/z$  41 ( $C_3H_5^+$ ) que comenzó su evolución a 320°C, alcanzando su máximo en 450°C, extendiéndose hasta 1200°C, cuyo origen se debe a la descomposición de MO de peso molecular medio en el rango de 320°C a 500°C [Barros *et al.*, 2007] y de MO recalcitrante por encima de los 500°C [Navarro-González *et al.*, 2006]. El fragmento de  $m/z$  91 ( $C_7H_6^+$ , catión radical metil-benceno) evolucionó desde 410°C hasta 590°C, alcanzando su máximo en 465°C, cuyo origen se atribuye principalmente a la descomposición de MO aromática de mediano peso molecular [Saiz-Jimenez, 1994]. los fragmentos de  $m/z$  78 y 51 que corresponden a la evolución del catión radical benceno ( $C_6H_6^+$ ) y ciclobutadieno ( $C_4H_3^+$ ) donde sus abundancias (100 y 22%, respectivamente) corresponden al patrón de fragmentación del benceno, son observados desde 420°C hasta 800°C, y 500 a 620°C respectivamente, alcanzando su máximo en 595°C, cuyo origen se atribuye a la descomposición de MO aromática de mediano y alto peso molecular [Saiz-Jimenez, 1994]

Esta misma muestra al ser analizada en una atmósfera hidrógeno, presentó un cambio importante en la composición de los fragmentos producidos. El más significativo es la reducción en la abundancia del  $CO_2$  ( $m/z$  44), en un orden de magnitud y su desaparición a altas temperaturas, el cual da indicio de que su producción por la oxidación de MO fue limitada o contenida. El segundo cambio fue una muy significativa producción de fragmentos orgánicos en el mismo rango de evolución de MO de mediano y alto peso molecular observado en condiciones neutras. Los fragmentos detectados fueron ( $m/z$ ): 41( $C_3H_5^+$ , alilo) , 51 ( $C_4H_3^+$ , ciclobutadieno o 1-buten-3-ino), 55 ( $C_3H_3^+$ , propienilo), 65 ( $C_5H_5^+$ , ciclopentadienil), 78 ( $C_6H_6^+$ , benceno), 91 ( $C_7H_6^+$ , metil benceno), 105 ( $C_8H_9^+$ ,

metilbenzil), 115 ( $C_9H_7^+$ , indenil) y 128 ( $C_{10}H_8^+$ , naftaleno), cuya naturaleza química es principalmente aromática



**Figura IV.12.** Comparación de la liberación de compuestos orgánicos durante la termo-volatilización en condiciones neutras (Helio) y reductoras (Hidrógeno), A y B respectivamente, para el simulante de suelo NASA Mars-1.

Se hizo evidente que el empleo del hidrógeno durante la TV mejoró la volatilización de la materia orgánica por el simple hecho de limitar la oxidación de la misma, pero al mismo tiempo se evidenció que, la mayor parte de los fragmentos orgánicos fueron principalmente del tipo aromático, lo cual no concordó con lo determinado por análisis espectroscópicos de la MO extraída de este suelo, por lo que se generó un mecanismo de ciclización tipo Diels-Alder [Tolvanen, et al., 2007]. Lo cual puede ser una buena alternativa para el estudio de MO en suelos tipo marcianos por TV/EM, aunque el origen su no pueda ser trazado no pueda ser trazado en particular. Esta información aunque incompleta sería fundamental para corroborar la presencia de compuestos orgánicos en Marte hasta que sea factible analizarlos *in situ* empleado metodologías de preparación de

muestra como la extracción en fase supercrítica, o poder traer muestras a la Tierra para poderla analizarlas con mayor detenimiento.

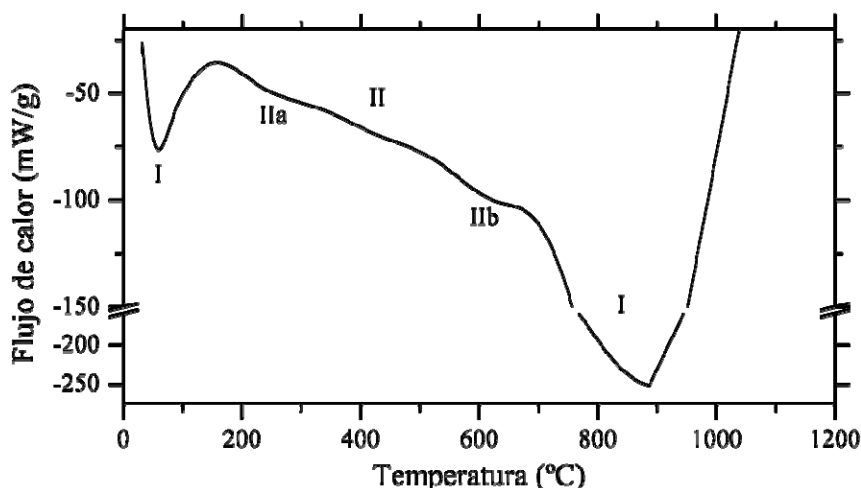
La implementación de esta modificación al método de termovolatilización no pudo realizarse por el Fénix debido a que la cámara del analizador térmico parte del TEGA contenía níquel [Lauer et al., 2009]. Este metal es conocido por ser un catalizador de la reacción Fischer-Tropsch, la cual genera hidrocarburos a partir de una mezcla de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> en presencia de un metal catalizador [Wingrove y Caret, 1996]. El problema fue que el equipo científico y técnico de la misión no poseía el tiempo necesario para hacer una modificación de esta índole [Navarro-González, Comunicación personal]

#### IV.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y TERMOQUÍMICA DEL SIMULANTE DE SUELO NASA MARS-1 COMO MODELO GENERAL DE LOS SUELOS MARCIANOS.

Como se ha observado en los anteriores apartados, el análogo de suelo marciano NASA Mars-1 exhibe propiedades oxidantes cuando es sometido a tratamientos térmicos, capaz de prácticamente convertir cuantitativamente una cantidad significativa de materia orgánica, 1200 a 1400 ppm de carbono orgánico, a dióxido de carbono [Navarro-González *et al.*, 2006 e Iñiguez *et al.*, 2009]. La caracterización termoquímica de este análogo cobra importancia si se considera que, el suelo marciano se encuentra homogéneamente distribuido en su superficie [Allen *et al.*, 1998 y McSween y Keil, 2000] y que la concentración de materia orgánica es menores a la del NASA Mars-1 [Benner *et al.*, 2000]. Para lograr este cometido se estudió las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de este material en función de la temperatura.

El primer paso de la caracterización térmica fue obtenido mediante el estudio calorimétrico de una muestra libre de materia orgánica del simulante de suelo marciano NASA Mars-1, el cual presentó varias transiciones (Figura VII.13). La primera, un pico endotérmico en el rango de temperatura de 30°C hasta 200°C debido al agua absorbida, que es similar al producidos por aluminosilicatos [Koel *et al.*, 1997]. Luego, se observó una rampa endotérmica entre 200°C a 700°C, relacionada con la deshidroxilación de silicatos, principalmente por plagioclasas [Kang y Wan, 1995 y Carpenter *et al.*, 2003]. Posteriormente, un pequeño hombro endotérmico relacionado con la transformación de magnetita a hematita que se observa en el rango de temperatura de 220°C a 360°C [Gotor *et al.*, 2000], (Figura VI.4). A 618°C se presentó un pequeño pico endotérmico, debido a la transición de fase de mineraloides estructuralmente desordenados a sus fases cristalinas según lo observado por microscopia electrónica de barrido (MEB) (Figura VI.5B) [Heidbrink *et al.*, 1996]. De 750°C hasta 1100°C, hay un pico endotérmico amplio que corresponde a la transición de fase de  $\beta$ -cuarzo (trigonal) a tridimita (triclínico) [Jackson y Barak, 2005], y la transición de fase de magnetita a hematita como fue confirmada mediante difracción de rayos X de polvos (Figura VI.4) [Heidbrink *et al.*, 1996]. A 1000°C se observó la fusión parcial del simulante de suelo NASA Mars-1 (Figura VI.5C)

sin cambios significativos en composición química de la matriz mineral original como se observó por la composición elemental porcentual en el análisis de espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDAX) (Figura VI.3).



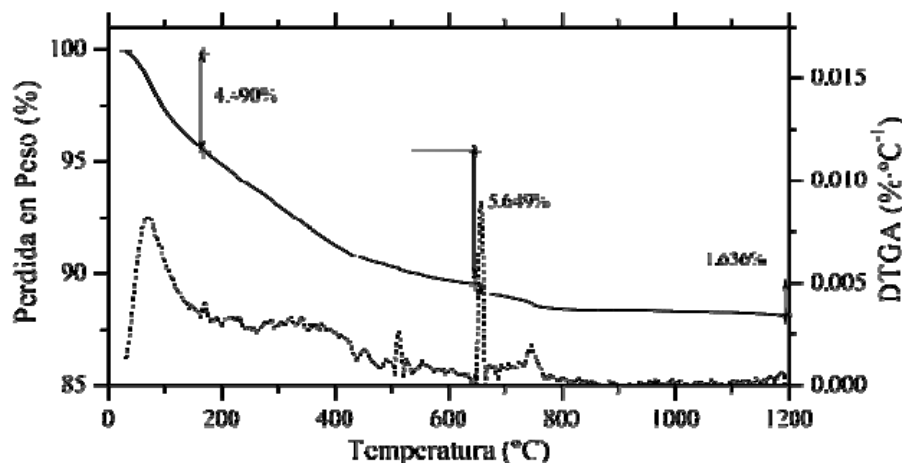
**Figura IV.13.** Análisis calorimétrico del simulante de suelo NASA Mars-1.

Posteriormente, se estudió la capacidad oxidativa del simulante de suelo NASA Mars-1 libre de materia orgánica cuando es analizada por TV/EM en atmósferas inertes (He) y reductoras de (H<sub>2</sub>), con el objetivo de revelar los sitios oxidantes mediante la generación de agua como resultado de su neutralización con hidrógeno molecular. Adicionalmente se investigaron algunos óxidos de hierro puros, componentes del suelo NASA Mars-1 con la intención de comprender mejor su aportación en el comportamiento oxidativo de la muestra.

El primer paso de esta caracterización del suelo NASA Mars-1 libre de materia orgánica fue realizado por TGA y TV/EM en una atmósfera inerte (helio), el resultado de estos análisis se presenta en las figuras IV.14 y IV.15 (ambas en línea negra). Durante el tratamiento térmico se genera la termovolatilización de agua ( $m/z$  18) en cuatro picos característicos. El primer pico centrado a 90°C corresponde a la liberación de agua de hidratación [Jackson y Barak, 2005]. Esta pérdida de agua representa el 4.3% de la pérdida de peso de la muestra, según los datos de TGA (Figura IV.14). El segundo pico se centró en 317°C, relacionado con la liberación de agua adsorbida en la matriz de sílice [Heidbrink et al., 1996, Xie et al., 2001]. Los picos de tercero y cuarto se centraron en



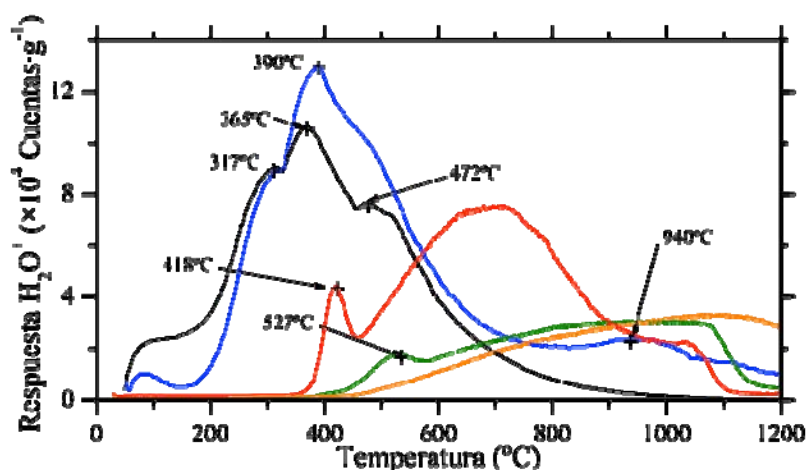
365°C y 472°C, respectivamente, y están relacionados con la lenta deshidroxilación de la matriz de sílice, proceso responsable de la generación radicales hidroxilo [Jackson y Barak, 2005], y de átomos de oxígeno libres proveniente de la posible reducción de óxido de hierro/oxihidróxidos [Bell et al., 1993], de forma consecutiva. La pérdida de agua de los picos 2 al 4 corresponden al 11.8% de pérdida de peso de la muestra, según los datos de TGA.



**Figura IV.14.** Análisis termogravimétrico del simulante de suelo NASA Mars-1. Descripción: Termogravimetría (TGA, —) y derivada de la pérdida en peso (DTGA, ---)

También, en la figura IV.15 se muestra el termograma del simulante de suelo NASA Mars-1 libre de materia orgánica analizado en una atmósfera reductora ( $H_2$ , en línea azul). Los picos 1 a 4, descritos en la atmósfera inerte, fueron encontrados en la atmósfera reductora. Sorprendentemente, las intensidades de los picos 3 y 4 fueron intensificadas, aunque existe un ligero desplazamiento de 365°C a 390°C para el pico de 3, mientras que el pico 4 se convirtió en un hombro. Este efecto demostró claramente que la deshidroxilación de la matriz de sílice [Jackson y Barak, 2005], y la posible reducción de óxidos de hierro/oxihidróxidos generan oxidantes fuertes, es decir, los radicales hidroxilo y átomos de oxígeno, respectivamente, reaccionaron con hidrógeno molecular para producir agua en el rango de temperatura de 320°C a 600°C. Además, se determinó la evolución del agua relacionadas con la liberación de átomos de oxígeno en la transición de fase de  $Fe_2O_3$  amorfo a un estado cristalino a 418°C como se observa en la figura IV.15. La temperatura de esta fase de transición pueda ocurrir a temperaturas más

bajas debido a la presencia de otros iones metálicos presentes en la matriz mineral [Oliveira *et al.*, 2004]. Átomos de oxígeno adicionales fueron generados durante la reducción de óxidos de hierro III (por ejemplo, hematita) a magnetita fueron determinados como la evolución del agua entre 320°C a 800°C como se ve en la figura IV.15 (línea verde): 527°C durante  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cristalino (hematita) y 714°C durante  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  amorfo. A temperaturas mayores, entre 850°C a 1150°C, se presentó un nuevo pico de agua centrado en 940°C que se asoció con la liberación de los átomos de oxígeno de la reducción de óxidos de hierro II (por ejemplo, magnetita) a hierro metálico (ver figura IV.15, línea naranja). Según éstos resultados, las principales regiones oxidativa del simulante de suelo NASA Mars-1 corresponden a la deshidroxilación de la matriz de sílice y posiblemente de óxidos de hierro/oxihidróxidos, así como la reducción de los minerales de óxido de hierro III a hierro metálico.



**Figura IV.15.** Producción de agua por TV/EM para el suelo simulante marciano NASA Mars-1 libre de materia orgánica en Helio (↙) e Hidrógeno molecular (línea azul), así como de óxidos de hierro puros en Hidrógeno molecular, de los cuales se conoce su presencia en la muestra: hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , (↘), la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (↘) y óxido de hierro amorfo,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (↘).

Dos tipos de ácidos carboxílicos, ácidos esteárico y mellítico, fueron mezclados con el simulante de suelo NASA Mars-1 libre de materia orgánica en concentraciones altas (1% en peso), las mezclas obtenidas fueron analizadas por TV/EM en helio. La figura IV.16A muestra el termograma de los gases liberados por TV/EM de una mezcla al 1% de ácido esteárico en el simulante de suelo NASA Mars-1 libre de materia orgánica. Los gases evolucionados corresponden a  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  18 y 44, respectivamente) en el rango de

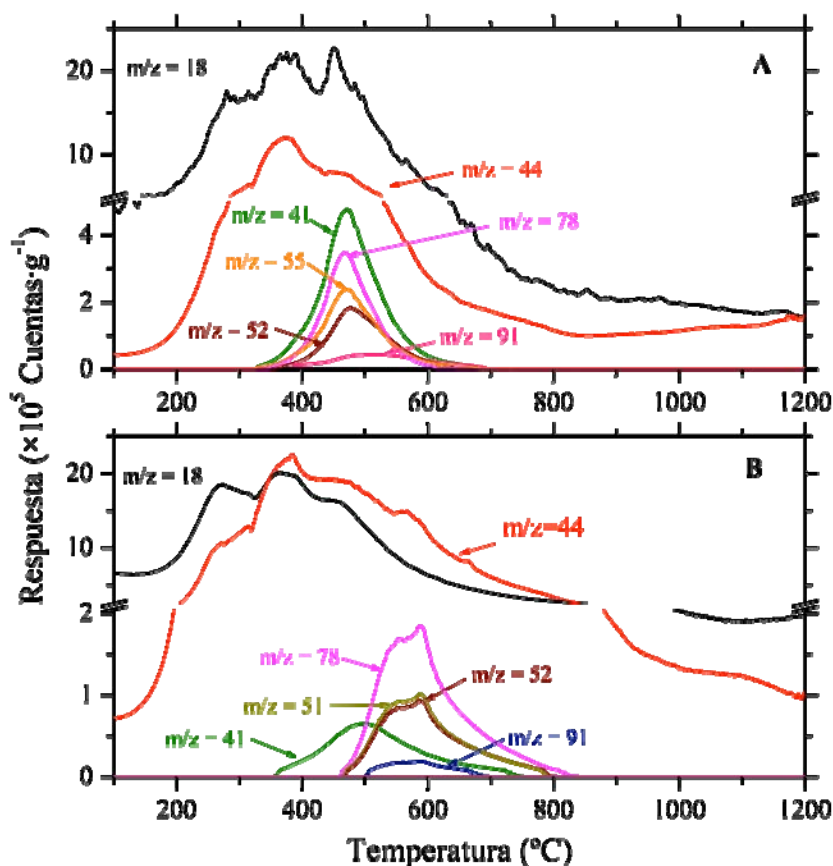
temperatura de 200°C a 700°C con una producción moderada de fragmentos orgánicos centrada en 472°C.

El patrón de evolución del agua es similar al simulante de suelo NASA Mars-1 libre de materia orgánica en el helio (véase la figura IV.15, línea negra) para los picos 1, 2 y 3, sin embargo, el pico 4 centrado a 472°C presentó una mayor evolución debido a la oxidación del ácido esteárico. Este pico de agua coincide con el máximo de otros fragmentos orgánicos liberados. La evolución de CO<sub>2</sub> tiene su mayor producción en 380°C y su generación está relacionada con la descarboxilación y oxidación catalítica del ácido esteárico por radicales hidroxilo asociados a deshidroxilación de la matriz de sílice y a los átomos de oxígeno derivados de la reducción de óxido de hierro/oxihidróxidos. A temperaturas más altas (>700°C) se presentó liberación lenta de CO<sub>2</sub> que se asoció con la oxidación de residuos carbonizados de ácido esteárico por átomos de oxígeno generado por el óxido de hierro, según lo observado por Carpenter y colaboradores [2003].

Los fragmentos orgánicos liberados son los siguientes en orden creciente de peso molecular ( $m/z$ ): 41 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, alilo), 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, ciclobutadieno o 1buten-3-ino), 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, ciclobutadieno o 1buten-3-ino), 55 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, propenoilo), 57 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>, propenal o 2-propen-1-ol), 67 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, furano, 3 Butin-2-ona u otros posibles isómeros), 70 (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, ácido propiónico, 2-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sup>+</sup> butenal, metil-vinil cetona, 2-metil-2-propenal o 2,5-dihidro furano) 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, benceno) y 91 (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, metil-benceno).

La figura IV.16B muestra el termograma de los gases evolucionados por TV de la mezcla al 1% en peso de ácido mellítico en el simulante de suelo NASA Mars-1. Los principales gases liberados corresponden a H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> ( $m/z$  18 y 44, respectivamente) en el rango de temperatura de 200°C y 900°C con una producción menor de fragmentos orgánicos centrada a 590°C. La degradación catalítica y la oxidación del ácido mellítico en la mezcla del simulante de suelo NASA Mars-1 se produjo a temperaturas considerablemente inferiores a las de ácido mellítico puro, que se descompone a 590°C. La patrón de CO<sub>2</sub> tiene varios máximos y su producción se relaciona principalmente con la descarboxilación de ácido mellítico y, en menor medida en la oxidación catalítica de la

fracción aromática con los radicales hidroxilo derivados de la deshidroxilación de la matriz de sílice y con los átomos oxígeno generados de la reducción de óxido de hierro/oxihidróxidos sin que se produzca una mayor producción de agua. A temperaturas mayores ( $>700^{\circ}\text{C}$ ) se presentó una lenta disminución de  $\text{CO}_2$  que se asoció a la oxidación de los residuos carbonizados de ácido mellítico por átomos de oxígeno generados por la reducción de óxido de hierro, según lo observado por Carpenter y colaboradores [2003]. Los principales fragmentos orgánicos liberados son los siguientes en orden creciente de peso molecular ( $m/z$ ): 51 ( $\text{C}_4\text{H}_3^+$ , ciclobutadieno o 1buten-3-ino), 52 ( $\text{C}_4\text{H}_4^+$ , ciclobutadieno o 1buten-3-ino), 74 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$  ácido propanóico) y 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , benceno).



**Figura IV.16.** Termogramas de la degradación de dos ácidos de Benner en producción de fragmentos orgánicos. Los compuestos analizados son: A) Ácido Esteárico,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$  y B) Ácido Mellítico,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ .

Los resultados obtenidos en este apartado de la tesis fueron publicados en Iñiguez et al., 2009.

#### **IV.5. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y TERMOQUÍMICA DE JAROSITAS NATURALES Y SINTÉTICAS COMO MODELO DE AMBIENTES LACUSTRES MARCIANOS**

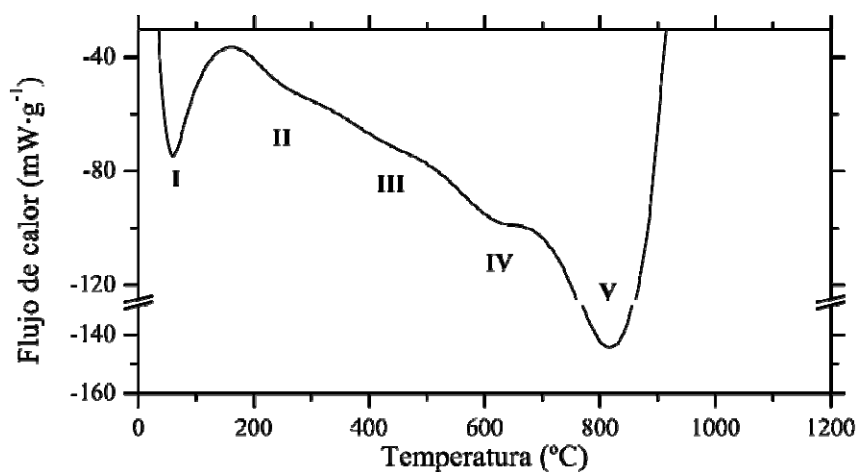
De igual manera a lo observado en el análogo de suelo marciano NASA Mars-1, el mineral conocido como jarosita también se comporta como un oxidante fuerte cuando es sometida a tratamientos térmicos, convirtiendo a el material orgánico contenido en este mineral a dióxido de carbono eficientemente [Navarro-González *et al.*, 2006]. Este mineral es de gran interés ya que se considera presente en los que alguna vez fueron ambientes lacustres marcianos, [Squyres *et al.*, 2004 y Martínez-Frias, *et al.*, 2006], cuencas de lo que alguna vez fueron lagos y ríos, las cuales debieron acumular todo tipo de materiales y sustancias, tal como ocurre actualmente en la Tierra, cuando en el planeta fluía agua líquida [Fernandez-Remolar *et al.*, 2004, Audrey *et al.*, 2006 y Martínez-Frias, *et al.*, 2006], siendo idóneos para la búsqueda de materia orgánica.

La muestra analizada en este apartado es un suelo rico en jarosita, colectado en el valle de Panoche, California cuyo origen se remonta a 40 millones de años, cuando esta región se encontraba formado parte de las costas del actual océano pacifico, que por el movimiento de tectónica de placas quedará dentro del continente [Audrey *et al.*, 2006].

En literatura existen reportes acerca de la estabilidad térmica de la jarosita y de algunos minerales relacionados a este, donde describen que la descomposición de éstos comprende procesos de deshidroxilación y descomposición del grupo sulfato en un proceso de seis pasos [Drouet y Navrotsky, 2003, Frost *et al.*, 2005, 2006a y b, Wang *et al.*, 2007 y Frost *et al.*, 2007]. De los análisis a muestras del río Tinto y del valle de Panoche que contienen este mineral han presentado este tipo de comportamiento (apartado IV.2), pero la descripción de estos procesos solo se realizó a grandes rasgos, por lo que en el presente apartado se describirá el comportamiento termoquímico con mayor detenimiento.

El primer paso de su caracterización fue el análisis calorimétrico de la muestra del valle de Panoche en California, Estados Unidos libre de materia orgánica, el termograma

obtenido de este análisis se presenta en la figura IV.17, el suelo presentó varias transiciones. La primera transición (I) un pico endotérmico entre 30°C a 150°C centrado en 80°C, refiere a la pérdida de agua de absorción y de cristalización por parte de la jarosita y a minerales tipo aluminosilicatos [Koel *et al.*, 1997 y Frost *et al.*, 2006 y 2007]. Las transiciones endotérmicas II, III y IV se presentan en el rango de 200°C a 700°C, con sus máximos centrados en 263°C, 425°C y 640°C. Las primeras dos transiciones comprenden a la pérdida de moléculas agua por desproporción del mineral mediante deshidroxilación en múltiples etapas, hasta llegar a  $K(FeO)_3(SO_4)_2$  [Frost *et al.*, 2007] y en menor medida a la deshidratación de sulfatos de calcio [Boyton *et al.*, 2001], lo anterior fue corroborado por difracción de rayos X de polvos. Otra fuente de agua en la muestra es originada de la deshidroxilación de los aluminosilicato que contiene la muestra [Kang y Wang, 1995 y Jackson y Barak, 2005]. La morfología de la muestra al termino de las transiciones II-IV presentó aglutinación del suelo resultado de la deshidroxilación del mineral, como se observó por MEB (Figura VI.6B).



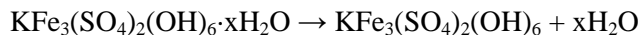
**Figura IV.17.** Análisis calorimétrico de la muestra de jarosita del valle de Panoche California, Estados Unidos.

La transición endotérmica IV se relacionan con la descomposición por parte del  $K(FeO)_3(SO_4)_2$  el cuales se descomponen para dar a la formación de sulfato de potasio y otras oxisulfatos de hierro los cuales, tal como se muestra en la secuencia de descomposición de jarositas propuesta por Frost y colaboradores en el 2006, que se presenta al termino de este párrafo. En el mismo rango de temperatura donde ocurre la transición V también se puede presentar las transiciones de fase de  $\beta$ -cuarzo (trigonal) a

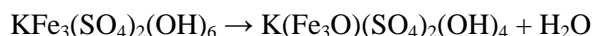
tridimita (triclínico) [Jackson y Barak, 2005], de los silicatos que componen a esta muestra como se observa por difracción de rayos X de polvos [Heidbrink et al., 1996]. Por último la transición V se localiza entre 700°C y 890°C centrada en 815°C, representa a la transición de fase de magnetita a hematita [Heidbrink et al., 1996]. En esta temperatura la muestra se observó que se encuentra prácticamente fundida de acuerdo a lo determinado por MEB (VI.6C).

Las reacciones involucradas en la descomposición de jarosita, propuestas por Frost y colaboradores [2006], donde describen el proceso en seis pasos que se presentan a continuación:

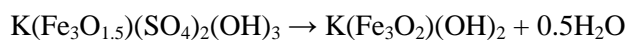
Paso 1 (80°C a 160°C)



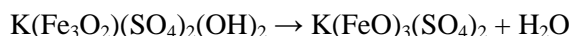
Paso 2 (262°C)



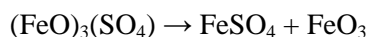
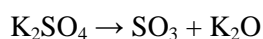
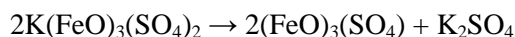
Paso 3 (294°C y 343°C)



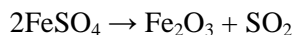
Paso 4 (385°C)



Paso 5 (557°C)

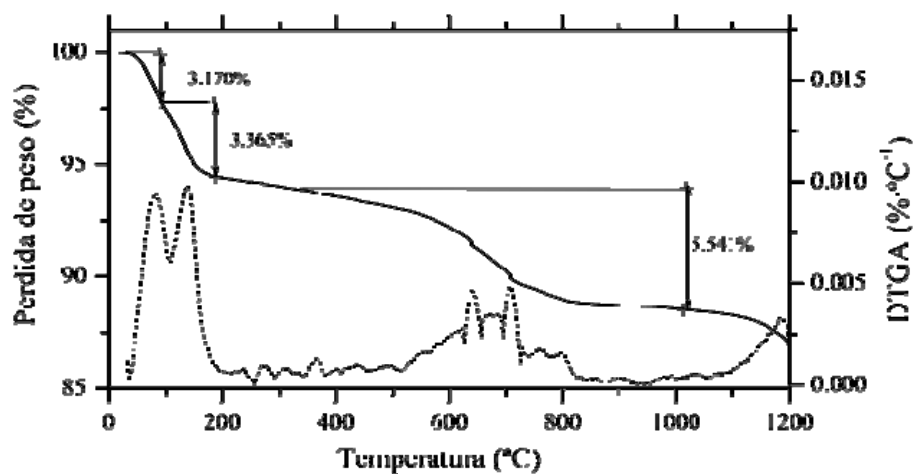


Paso 6 (619°C)



En esta serie de reacciones se puede observar que durante el proceso de descomposición del mineral se generan múltiples equivalentes de hidroxilos y de trióxido o dióxido de azufre que como se ha descrito en los apartados IV.3 y 4, que aunándolos a los hidroxilos generados por la matriz de aluminosilicatos, resulta en un análogo marciano que posee más de un sitio oxidante.

El análisis por termogravimetría de la muestra (Figura IV.18) determinó que el principal cambio de peso, con un 6.5%, es debido a la pérdida de agua, en una primera etapa por la liberación del agua absorbida en la matriz y de cristalización, las cuales que corresponden a la transición número I de la descripción calorimétrica, esto fue más evidente en el trazo de DTGA, que se presenta en la misma figura. El cambio de peso debido a las transiciones II y III, de los 200°C a 550°C son de alrededor de 1%, debidas a la deshidroxilación de la jarosita y del aluminosilicato. Por otro lado la transición IV correspondiente a la descomposición de los sulfatos representa otro cambio significativo para la muestra con un 5.2%.



**Figura IV.18.** Análisis termogravimétrico de la muestra de jarosita del valle de Panoche California, Estados Unidos. Descripción: Termogravimetría (TGA, ↓) y derivada de la pérdida en peso (DTGA, ---).

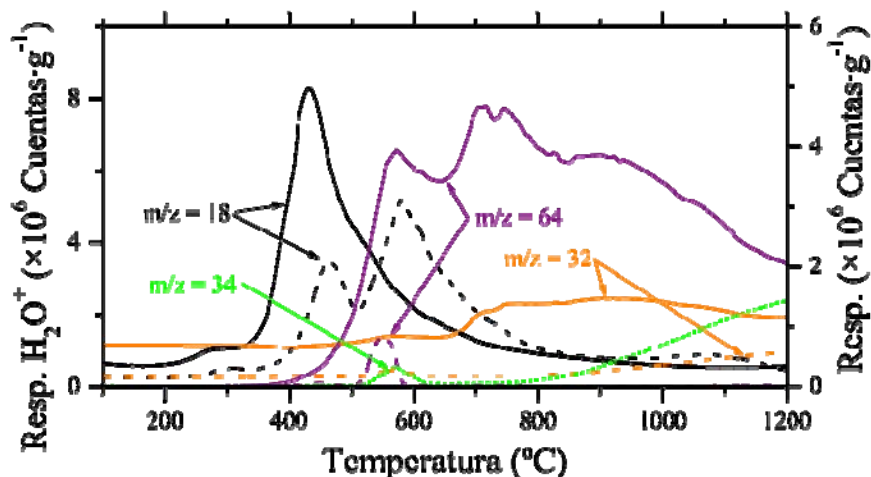
La capacidad oxidante y los sitios activos de la muestra de Panoche libre de materia orgánica fue determinado por TV/EM en atmósferas inertes (He) y reductoras (H<sub>2</sub>) (Figura IV.19), en donde se presentan los cambios de abundancias de los principales agentes oxidantes que para el caso de jarosita son los radicales hidroxilos, átomos de oxígeno y dióxido de azufre.

Del análisis realizado en condiciones inertes, representados como una línea continua, que se caracterizó por la evolución de tres fragmentos característicos. El primero (línea negra continua), de ( $m/z$ ) 18 asigno a el agua que se produjo a temperaturas de 200°C a 700°C, con dos máximos locales, el primero centrado alrededor de los 300°C, debido a el



agua atrapada en la matriz de sílice [Heidbrick *et al.*, 1996 y Xie *et al.*, 2001] y el segundo asociado a las transiciones II y III, centradas en 430°C, con origen de la deshidroxilación de la jarosita [Frost *et al.*, 2006 y 2007].

El segundo fragmento característico de  $m/z$  64 asignado al dióxido de azufre (línea morada continua), se presentó en la región entre 400°C a 1200°C, con tres máximos locales, el primero en 400°C a 645°C centrado en 572°C, producto por el primer paso de descomposición de la jarosita (paso 5, de acuerdo con Frost y colaboradores), el segundo (paso 6) observado como una gran evolución localizada entre los 640°C y 840°C, que tiene su centro en 729°C, [Boyton *et al.*, 2001 y Frost *et al.*, 2006]. El tercer paso de la evolución de dióxido de azufre ocurrió entre 840°C a 1200°C, con máximo en 905°C, relacionado con la descomposición del sulfato de calcio [Boyton *et al.*, 2001]. La evolución del fragmento de  $m/z$  32 (línea naranja continua) asignado a oxígeno molecular, producto de la descomposición de sulfatos fue observado en el rango de 655°C a 1200°C con máximo en 890°C, el cual se correlaciona con los paso dos y tres de la evolución de sulfatos (Tablas IV.2 y VI.2) y con la liberación de los átomos de oxígeno producidos por la reducción de óxidos de hierro II (por ejemplo, hematita) a hierro metálico [Bell *et al.*, 1993].



**Figura IV.19.** Experimento de reducción en la muestra de jarosita libre de materia orgánica proveniente del valle Panoche, Estados Unidos, con la finalidad de determinar el efecto oxidante de la muestra en presencia de un reductor. Descripción  $H_2O$  en Helio (—),  $H_2O$  en Hidrógeno (---),  $SO_2$  en Helio (—),  $SO_2$  en Hidrógeno (---),  $O_2$  en Helio (—),  $O_2$  en Hidrógeno (---) y  $H_2S$  en Hidrógeno (---).

El análisis para la muestra de Panoche libre materia orgánica realizado bajo condiciones reductoras (Figura IV.19, en líneas discontinuas), presentó los mismos fragmentos de masas que en el análisis en atmósfera inerte a excepción del fragmento de  $m/z$  34 asignada a ácido sulfhídrico,  $H_2S$ , como producto de la reducción del  $SO_2$ .

La evolución de agua ( $m/z$  18) bajo condiciones reductoras presentó un cambio significativamente su patrón de termovolatilización, evolucionando en cuatro regiones en lugar de dos. La primera región de evolución ocurre entre  $200^\circ C$  a  $320^\circ C$  que es debida al agua atrapada en la matriz de sílice [Heidbrick *et al.*, 1996 y Xie *et al.*, 2001], la segunda región comprendida entre  $360^\circ C$  y  $510^\circ C$  con máximo en  $463^\circ C$ , que tiene por origen a la deshidroxilación de la jarosita [Frost *et al.*, 2006 y 2007], seguida por una nueva región de evolución de agua, localizada entre  $510^\circ C$  y  $\sim 900^\circ C$ , con máximo en  $580^\circ C$ , generada por la reducción con hidrógeno por parte del dióxido de azufre durante el proceso de liberación de este durante la descomposición de la jarosita y del sulfato de calcio [Boyton *et al.*, 2001 y Frost *et al.*, 2006]. Por último una evolución no muy pronunciada entre los  $900^\circ C$  y  $1150^\circ C$ , con n máximo en  $1070^\circ C$  debido a la reducción de los óxidos de hierro a hierro metálico, como se puede ver en la figura IV.14 [Iñiguez *et al.*, 2009].

La producción de dióxido de azufre,  $m/z$  64, se observó que fue prácticamente eliminada cuando se realizó la TV/EM en hidrógeno, observándose solamente el primer paso de la descomposición de jarosita localizado entre  $500^\circ C$  y  $580^\circ C$ , con máximo en  $550^\circ C$ , esta evolución se vio desplazada a menores temperaturas por efecto del hidrógeno. El producto de reducción del  $SO_2$  fue el ácido sulfhídrico,  $H_2S$   $m/z$  34, el cual se presentó en dos regiones, la primera se situó entre  $520^\circ C$  a  $620^\circ C$  y máximo en  $570^\circ C$ , debida a la reducción del  $SO_2$ , en forma gaseosa liberado del sustrato. La segunda región de evolución de  $H_2S$  ocurre a  $750^\circ C$  y  $1200^\circ C$  siendo una curva creciente de abundancia, se proponen que esta evolución esta relacionada con la reducción de los sulfuros metálicos,  $M^X_2S^{2-x}$ , formados por la reducción del sulfato en fase sólida, lo cual podría explicar el porque no aparecen otras evoluciones de este compuesto en los otros rangos característicos de descomposición de sulfatos y de comportarse como la evolución de

agua en la reducción de óxidos de hierro, de forma similar a lo observado en el figura IV.19 y IV.14.

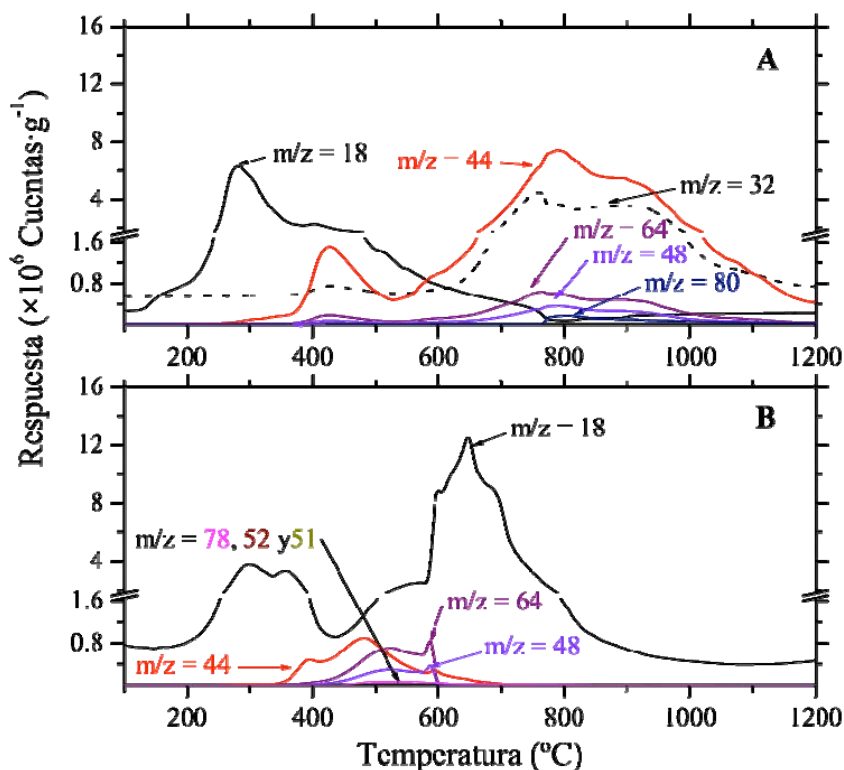
De acuerdo a estos resultados se pueden observar que suelos que contienen jarositas presentan al menos tres regiones donde la oxidación térmicamente inducida puede ocurrir de manera significativa, dos a bajas temperaturas entre 300°C y 800°C, que corresponden a la generación de hidroxilos durante la descomposición de la jarosita y por la deshidroxilación de la matriz de sílice y por la descomposición de sulfatos. La tercera región a temperaturas mayores a 800°C es debido a la reducción de los minerales de óxido de hierro III a hierro metálico. Por lo que la oxidación puede ocurrir desde las temperaturas de análisis más bajas, en caso de la pirólisis analítica mayores de 250°C, donde se esperan liberar del sustrato las fracciones volátiles [Biemann *et al.*, 1977, Ming *et al.*, 2000 y Barros *et al.*, 2007]. De aumentar las temperaturas del programa térmico en busca de MO menos volátil, la volatilización de esta se encontrará con una mayor cantidad de sitios oxidantes.

Se realizó un experimento para corroborar esta última aseveración, en el cual se analizó una mezcla al 1% de ácido mellítico en el suelo rico en jarosita libre de materia orgánica de Panoche en condiciones neutras y reductoras por TV/EM. La figura IV.20 muestra los termogramas obtenidos para ambos casos.

La termovolatilización de la mezcla de ácido mellítico en el suelo de Panoche bajo condiciones neutras (Figura IV.20A) presentó múltiples modificaciones en los patrones de evolución de TV/EM, para los tres fragmentos antes discutidos, en comparación a los obtenidos para la muestra sin materia orgánica, bajo las mismas condiciones (Figura IV.19).

La evolución de agua ( $m/z$  18) se vio desplazada a temperaturas inferiores, en el rango de 200°C a 600°C, con dos máximas en 280°C y 380°C. La primera máxima evolución de agua, localizada entre 200°C a 350°C, se relacionó con la pérdida del hidroxilo de la jarosita y no a la descomposición del ácido carboxílico, ya que no se observó una

significativa evolución de  $\text{CO}_2$ , suponemos que el AM pudiera formar un complejo más estable con la jarosita a comparación del hidroxilo. La segunda evolución de agua se asoció con la descomposición deshidroxilación de la jarosita no coordinada con el AM, más la contribución por parte de la matriz de silicio.



**Figura IV.20.** Experimento de reducción en la muestra de jarosita libre de materia orgánica proveniente del valle de Panoche, Estados Unidos, dopada con 1% de ácido mellítico, con la finalidad de determinar la sobrevivencia de la materia orgánica en este suelo en presencia de un reductor. A) muestra analizada en Helio y B) muestra analizada en Hidrógeno.

El patrón del  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44), presentó dos eventos de evolución en dos rangos de temperaturas diferentes. El primero entre  $360^\circ\text{C}$  y  $530^\circ\text{C}$ , con máxima en  $425^\circ\text{C}$ , atribuido a la descarboxilación del AM a bajas temperaturas, inducida por la deshidroxilación de la jarosita y de la matriz de silicio que ocurren en este rango de temperatura, ya que la descomposición térmica del AM ocurre a  $590^\circ\text{C}$ , siendo esto coherente con el proceso de oxidación descrito en párrafos anteriores. El segundo y de mayor evolución de  $\text{CO}_2$  ocurrió entre  $530^\circ\text{C}$  y  $1200^\circ\text{C}$ , con máxima en  $790^\circ\text{C}$ , comprende la oxidación de los residuos carbonizados del AM no que fueron oxidados previamente [Bozzano et al., 2002] por la descomposición de sulfatos que se sitúa en

región, seguida por la oxidación inducida por los óxidos de hierro [Carpenter et al., 2003].

El comportamiento de los fragmentos de  $m/z$  64 y 48 correspondientes a  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}$ , observados en dos eventos de evolución. El primero entre  $380^\circ\text{C}$  y  $530^\circ\text{C}$ , con máxima en  $425^\circ\text{C}$ , asignado a la descomposición del sulfato a bajas temperaturas inducido por la descarboxilación del AM a en es mismo rango de temperaturas. El segundo tuvo lugar entre  $530^\circ\text{C}$  y  $1200^\circ\text{C}$ , con máxima en  $790^\circ\text{C}$ , semejante al proceso de evolución de  $\text{CO}_2$ , por lo que ambas evoluciones corroboraron su interdependencia. La producción de  $\text{SO}_2$  a estas temperaturas es debido a la descomposición de sulfatos [Boyton et al., 2001 y Frost et al., 2006]. Ambos eventos de evolución de  $\text{SO}_2$  presentaron disminución de su abundancia por la presencia del AM, como se observó, su patrón de evolución fue similar al del  $\text{CO}_2$ , por lo que los procesos de oxidación de la materia orgánica por sulfato fue realizada en el estado sólido, esto fue postulado al no observar variaciones de la proporción  $\text{SO}_2:\text{SO}$ , de haberse volatilizados fragmentos orgánicos, estos hubieran reaccionado con el  $\text{SO}_2$  formando  $\text{SO}$ , modificando la proporción de 2:1 típica de la ionización del  $\text{SO}_2$  en EM.

Otro fragmento que evidenció el efecto que tuvo la descomposición de AM en la jarosita fue el fragmento de  $m/z$  80 identificado como  $\text{SO}_3$ , que previamente no había sido detectado, propuesto por Frost y colaboradores [2006] en el mecanismo de descomposición de jarositas que previamente descrito. Lo sorprendente de la detección de este fragmento es el hecho que sucede a altas temperaturas, entre  $760^\circ\text{C}$  hasta  $1200^\circ\text{C}$  como un continuo, que es por mucho diferente a lo reportado por Frost en  $\sim 560^\circ\text{C}$ , esto sugirió que en el medio de reacción había mucho oxígeno presente. Esto fue corroborado al analizar el fragmento  $m/z$  32, asociado al oxígeno molecular, el cual esta presente en cantidades importantes en las dos regiones donde se observó la generación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$ . La alta presencia del  $\text{O}_2$  puede provenir de la recombinación del oxígeno atómico generado por la descomposición de  $\text{SO}_3$  para formar  $\text{SO}_2$ , pero no cuenta con evidencia de esto, se presume que este fenómeno esta relacionado con el bajo contenido de hidrógeno y alto contenido de oxígeno en el AM, que aunado a la facilidad que posee este

para descomponerse en CO<sub>2</sub>, crea un ambiente de reacción rico en oxígeno. En este termograma no se detectó ningún fragmento relacionado con la termovolatilización del ácido mellítico, confirmando las propiedades oxidantes de este suelo.

Luego de determinar que este sustrato puede actuar como un oxidante fuerte, aparentemente más fuerte que el NASA Mars-1, en cual sí se pueden observar fragmentos orgánicos al analizar un muestra dopada al 1% con ácido mellítico bajo condiciones inertes. Se decidió determinar si es posible contrarrestar este proceso mediante el empleo de hidrógeno como medio de reacción, el resultado de este estudio se presenta en la figura IV.20B.

De manera semejante al experimento realizado en condiciones inertes, la presencia del ácido mellítico indujo cambios en el patrón de termovolatilización del suelo de Panoche, cuando es comparado con la muestra libre de materia orgánica, ambas dos en condiciones reductoras.

La evolución de agua ( $m/z$  18) en condiciones reductoras presentó tres eventos, en un rango amplio de temperaturas y con gran abundancia. El primer evento ocurrió entre 170°C y 440°C, con dos máximos en 300°C y 360°C, debidos a la reducción de los hidroxilos liberados de la jarosita y de la reducción de los ácidos carboxílicos del AM. El segundo evento fue un incremento paulatino entre 450°C y 580°C, debido a la reducción de sulfatos por parte de la jarosita como había observado en la muestra sin dopar con MO (Figura IV.19). Por último, el tercer evento es una evolución muy abundante localizada entre los 580°C a 850°C, con máximo centrado en 645°C, que no guarda relación con ninguno de los picos anteriormente descritos, que se atribuyó a la reducción de sulfatos por parte del hidrógeno, catalizado por la presencia del AM y a la reducción de los óxidos de hierro a hierro metálico [Iñiguez et al., 2009].

El patrón de evolución de CO<sub>2</sub> ( $m/z$  44) en el análisis en condiciones reductoras, tuvo una drástica disminución en sus abundancias. Fue observada una pequeña evolución entre 340°C y 700°C, con dos máximos en 390°C y 480°C, que se relacionan con la

descarboxilación del AM y con la oxidación inducida descomposición de sulfatos que ocurre a esa temperatura. Lo anterior se explica con la presencia  $\text{SO}_2$  a bajas temperaturas, simultáneamente con la del  $\text{CO}_2$ , es decir, en esta región de temperaturas en particular ocurre la producción más importante de  $\text{SO}_2$  de acuerdo a los observado en la figura IV.19, por se propone que pueda estar sucediendo un proceso de combustión entre el  $\text{SO}_2$ , el  $\text{H}_2$  y el AM provocando una disminución momentánea de la cantidad  $\text{H}_2$  disponible para la reducción, que a su vez genera más energía de reacción, induciendo una mayor producción de  $\text{SO}_2$ , responsable de la oxidación del AM.

El patrón de  $\text{SO}_2$  ( $m/z$  64) fue observado entre  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ , con dos máximos en  $520^\circ\text{C}$  y  $590^\circ\text{C}$ , observándose un disminución considerable en su abundancia y un patrón irregular de evolución, ya que este evento de evolución de  $\text{SO}_2$  corresponde a la descomposición del sulfato a bajas temperaturas inducido por el AM pero en condiciones neutras. Por lo que se propone el mecanismo de combustión con  $\text{H}_2$  y AM para conseguir este evento en estas temperatura y abundancias. En esta muestra no se observó la evolución de  $\text{SO}_3$ , de  $m/z$  80, así como de oxígeno molecular ( $m/z$ ) 32 por su reducción con hidrógeno.

Un cambio significativo en la muestra bajo condiciones reductoras fue la aparición de fragmentos de benceno con  $m/z$  51, 52 y 78 en el rango de temperaturas de  $450^\circ\text{C}$  a  $610^\circ\text{C}$ , aun que se encuentran a nivel de trazas fue posible su detección y caracterización.

Se concluye de este experimentos que el uso hidrógeno como medio de reacción, permite proteger la materia orgánica que pueda contenerse en un suelo con múltiples oxidantes, por lo que esta misma metodología de análisis puede ser aplicada para otros componentes orgánicos de un suelo.

#### **IV.6. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE JAROSITAS DE ORIGEN BIÓTICO, ABIÓTICO Y DIAGÉNÉTICO, COMO UN GEOMARCADOR PARA MARTE.**

Existen ciertos minerales que pueden servir como geomarcadores, es decir que éstos al ser estudiados nos describen el ambiente geológico y químico en el que fueron formados, información que puede preservar durante periodos geológicos. [Navrotsky *et al.*, 2005 y Martínez-Frias *et al.*, 2006]. Para el caso de Marte esto también es válido por lo que se ha empleado esta premisa en la exploración robótica del planeta, en principio por la robot *Pathfinder* y posteriormente por el *Spirit* y el *Opportunity*, los cuales aportaron evidencia de la presencia de agua líquida y un medio ambiente oxidante en pasado de Marte [Madden *et al.*, 2004 y Squyres *et al.*, 2004 y Squyres y Knoll 2005].

Dentro de la clasificación de geomarcadores encontramos a un grupo minerales que pueden ser originados por mediación biológica, la cual provoca en ellos sutiles diferencias en sus estructuras cristalinas y/o en sus composiciones isotópicas, en comparación de sus contrapartes abióticamente formados [Young *et al.*, 2002 y Papike *et al.*, 2006]. Esto nos presenta otra ruta de buscar indicios de vida en el planeta rojo, para lo cual es necesario determinar que minerales son aptos para la búsqueda de vida en Marte [Stalport *et al.*, 2005 y 2007, Squyres y Knoll 2005 y Schulze-Makuch *et al.*, 2007].

En recientes estudios se ha demostrado el potencial de los análisis térmicos para diferenciar el origen biótico o abiótico de minerales, por ejemplo en carbonatos [Westall, 1999 y Stalport *et al.*, 2005 y 2007]. Basándose principalmente por el cambio en la temperatura inicial de descomposición [Stalport *et al.*, 2005 y 2007].

Desde que la sonda *Opportunity* descubrió el mineral llamando jarosita en Marte, se han creado una serie de especulaciones acerca de la información que se podría obtener de ellas, principalmente al ambiente durante su formación, biótico o abiótico. El caso particular de las jarositas terrestres se ha determinado que pueden tener ambos orígenes y de acuerdo a lo estudiado poseen estructuras cristalinas y composiciones isotópicas



características cada una de ellas [Papike et al., 2006, Kotler et al., 2008, Ono, 2008 y Desborough et al., 2010].

La jarosita en la Tierra, solo es depositada en ambientes naturales a partir de una solución acuosa, altamente concentrada en sales de hierro, en estados de oxidación altos y con pH muy bajo [Squyres et al., 2004]. El mecanismo natural de formación de la jarosita es la precipitación química pero también puede ser mediada por microorganismos, en particular por *acidithiobacillus ferroxidans*, los cuales obtienen energía de la oxidación o reducción de compuestos inorgánicos azufrados de hierro, como el sulfato férrico, de acuerdo a lo observado en las aguas ácidas de drenaje de minas donde se les ha aislado [Daoud y Karamanev, 2006].

A estos microorganismos se les considera extremófilos, debido a que pueden resistir y prosperar en ambientes con alta acidez y el alto contenido de metales pesados. Se ha observado que en aguas ácidas, como la del río Tinto, España con pH entre 1-5, pueden vivir una amplia gama filogenética de bacterias y eucariontes microscópicos [Amaral et al., 2002 y Baker y Banfield, 2003]. Los microorganismos extremófilos también pueden sobrevivir a periodos cortos de desecación y a la persistente hipersalinidad (con ciertos límites). Dichos organismos, sin embargo, pertenecen a poblaciones especializadas que han evolucionado para sobrevivir en medios ambientes ácidos y salinos [Squyres et al., 2004], siendo esto de gran interés los astrobiólogos.

En este apartado del trabajo se estudió el origen de un conjunto de muestras de jarositas sintéticas, biológicamente sintetizadas y de origen natural (con o sin intervención biológica), mediante la técnica de termovolatilización acoplada a espectrometría de masas, mediante la cual se interpretó la descomposición de las jarositas en función de su origen, temperatura de descomposición y mineralogía.

La confirmación de la presencia de jarositas e identificación otros minerales en las muestras analizadas fue realizada por difracción de rayos X en polvos, mediante la comparación de los difractogramas obtenidos con la base de datos del centro

internacional de bases de datos de difracción, ICDD por sus siglas en inglés, y con la base de datos del proyecto RRUFF [Downs, 2006]. (Figuras VI.11 a la 18). En la tabla IV se recopilaron los principales componentes minerales de las muestras.

**Tabla IV.4.** Composición mineral de las muestras de jarositas determinadas por difracción de rayos X de polvos.

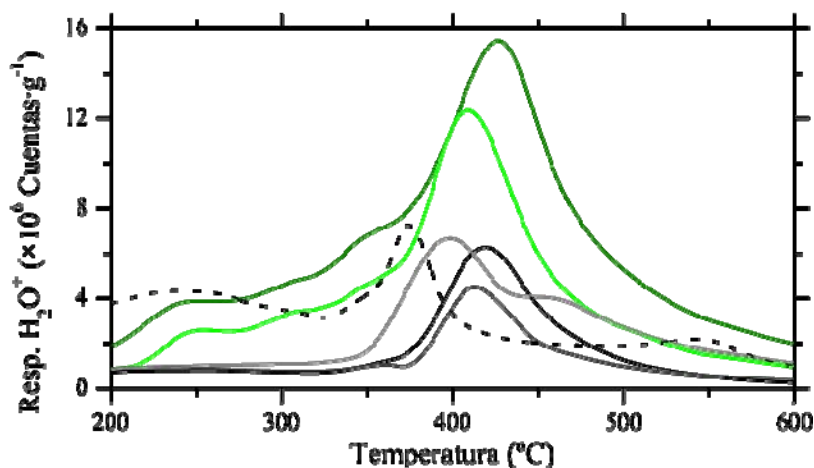
MUESTRA	ASIGNACIÓN DE LA COMPOSICIÓN MAYORITARÍA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVOS (ICDD) EN ORDEN DE CONTRIBUCIÓN
<b>SINTÉTICAS</b>	
Natrojarosita	Natrojarosita (36-0425)
Jarosita	Jarosita (10-0443)
Amoniojarosita	Amoniojarosita (17-0753) y Hidronio jarosita (21-0932)
<b>BIOLÓGICAS</b>	
Jarosita biológica 1	Hidronio jarosita (36-0427), Amoniojarosita (17-0753) y Goetita (7-0536)
Jarosita biológica 2	Hidronio jarosita (36-0427), Amoniojarosita (17-0753) y Fosfito de potasio e hidrógeno (23-1338)
<b>MUESTRAS NATURALES</b>	
Valle de Panoche, California	Natrojarosita (36-0425)
Montañas Calico, California	Yeso (33-0311), Anhidrita (37-1496), Jarosita (10-443) y Natrojarosita (11-0302)
Roca madre del Río Tinto, España	Dióxido de silicio (40-1498), Silicato de potasio e hidrógeno (126-10144-0510), Hidronio jarosita (36-0427), Natrojarosita (36-0425) y Amoniojarostia (17-0753)

Este apartado estudió el comportamiento de termovolatilización de un conjunto de jarositas abióticas, bióticas y naturales, con el objetivo de poder asignar el tipo de origen de muestra en función de sus temperaturas y patrones de descomposición. Como se describió en el apartado IV.5, las jarosita en términos generales presenta dos grandes procesos de descomposición. En la producción de agua, debida a la deshidratación vía deshidroxilación y en la evolución de dióxido de azufre por la descomposición del sulfato.

El análisis de los termogramas se realizó describiendo la evolución a agua de las muestras en el siguiente orden: jarositas abióticas, bióticas y naturales. Posteriormente se describió la evolución de dióxido de carbono siguiendo el mismo, con la finalidad de conseguir orden en la interpretación.

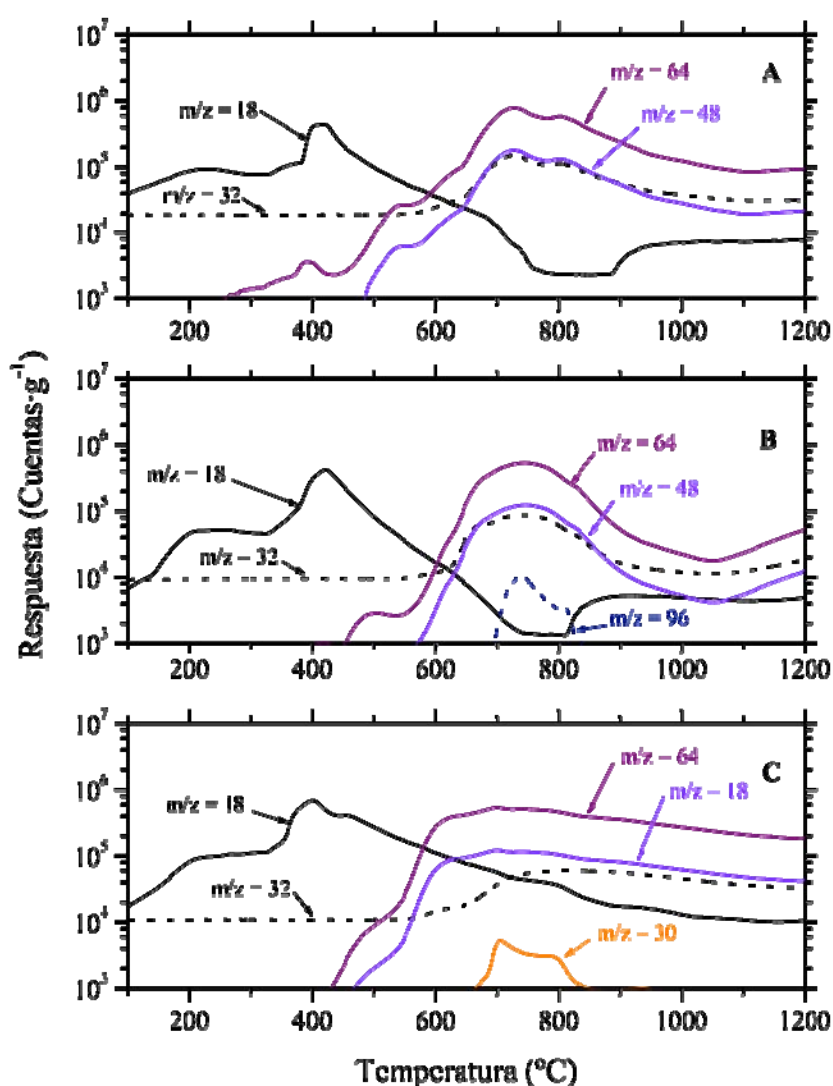
El proceso de evolución de agua ( $m/z$  18) en las muestras de jarositas sintéticas o abióticas, se muestra en las figuras IV.21 y 22, compuestas por las jarositas de potasio, (jarosita en el sentido estricto  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , en línea negra), sodio, (natrojarosita  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , en línea gris oscuro) amonio, (amoniojarosita  $\text{NH}_4^+\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , en línea gris claro) y por el sulfato de hierro III ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , en guiones negros).

La evolución de agua ( $m/z$  18) de las jarositas de potasio y sodio, aparecen en el rango de  $350^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ , con máximos en  $418^\circ\text{C}$  y  $412^\circ\text{C}$ , de forma e intensidad similar, siendo coherentes con lo reportando en bibliografía [Frost *et al.*, 2005]. Por otro lado, la jarosita de amonio apareció en el rango de  $340^\circ\text{C}$  a  $575^\circ\text{C}$ , en una evolución en dos etapas cuyos máximos están centrados en  $399^\circ\text{C}$  y  $459^\circ\text{C}$ , el primer máximo se relacionó con la deshidroxilación de la hidronio jarosita ( $\text{H}_3\text{O}^+\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), mientras que el segundo es debido a la aminiojarosita [Frost *et al.*, 2006a y b]. Esto debido a que la muestra estaba compuesta de aminojarosita y la hidronio jarosita de acuerdo a lo observado en difracción de rayos X (Tabla IV.4) La formación de ambas jarositas durante la síntesis de la amoniojarosita es típica [Baron y Palmer, 1996], y aunque durante el procedimiento se adicionó un exceso de hidróxido de amonio para prevenir este fenómeno, aún se presentó.



**Figura IV.21.** Termogramas reconstruidos de la evolución del fragmento de masa ( $m/z$ ) 18,  $\text{H}_2\text{O}^+$ , en muestras de jarositas inorgánicas, biológicas y el sulfato férrico, donde se presentan las curvas de agua originada de la deshidroxilación de cada uno. Simbología: (---) sulfato férrico,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , ( ) Jarosita,  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , ( ) Natrojarosita,  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , ( ) Aminojarosita  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , ( ) Jarosita biológica, precipitada de las aguas del Río Tinto y ( ) Jarosita biológica, sintetizada en laboratorio a partir de microorganismos aislados del Río Tinto.

La adicción del sulfato férrico a este y a las subsecuentes gráficos de evolución de agua y dióxido de azufre es meramente comparativo, ya que este fue el reactivo empleado para formar las jarositas biótica y abióticamente sintetizadas, por lo que sirvió de referencia durante la discusión de las evoluciones de estas muestras. La evolución del agua de este compuesto (Figuras IV.21 y 23A) se presentó en dos etapas de deshidratación, la primera ocurre entre los 200°C a 325°C centrada en 245°C y la segunda aparece entre los 325°C a 410°C centrada en 375°C, se descarta la presencia de hidroxilos en la muestra por ser una sal ácida de hierro.



**Figura IV.22.** Termogramas obtenidos de muestras de jarositas abióticamente. Descripción de las muestras: A) Jarosita ( $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ), B) Nantrojarosita ( $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) y C) Amoniojarosita ( $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ).

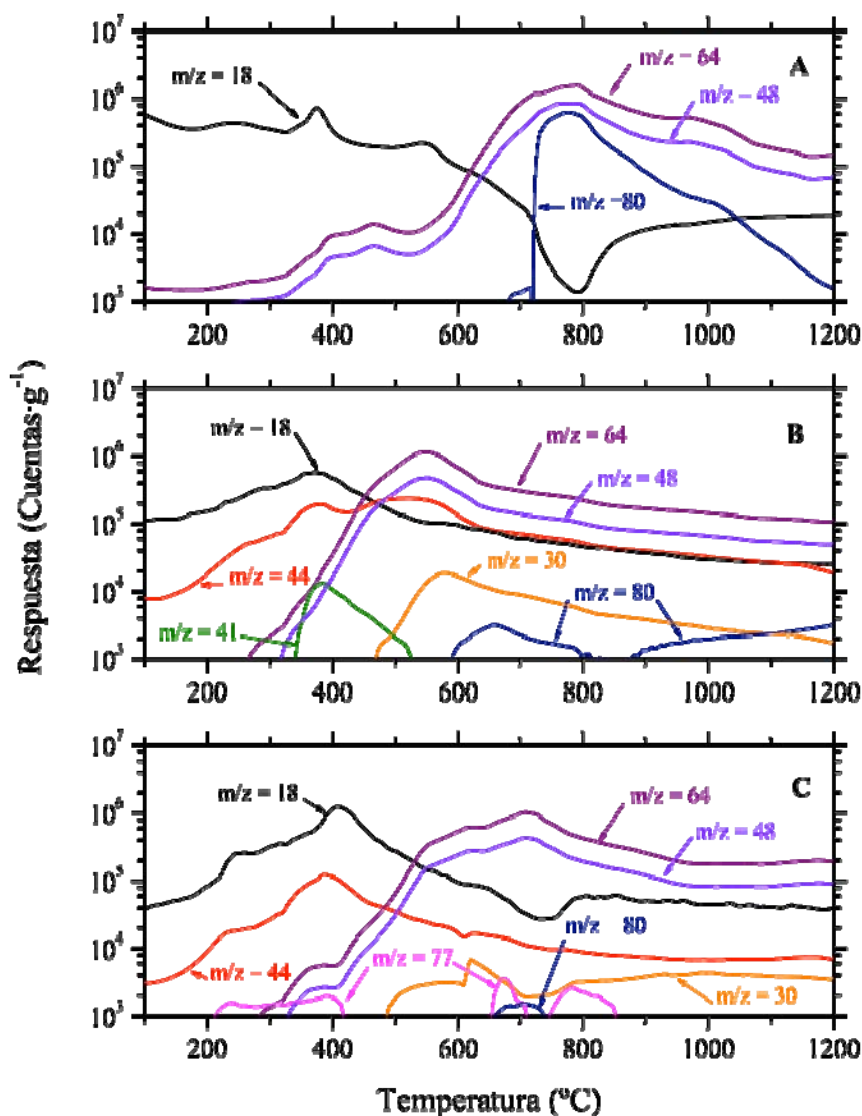
Adicionalmente en la figura IV.21 se presentan los termogramas obtenidos para las muestras de jarositas biológicas. La línea verde oscuro, se muestra la jarosita biológica 1 que fue obtenida por la precipitación inducida biológicamente por microorganismos endémicos del Río Tinto, España a partir de una muestra de agua, donde se observó una significativa evolución de agua desde temperaturas 245°C que incrementaba monótonamente hasta 425°C donde se localizó su máximo, la evolución de agua a menores temperaturas es debida a descomposición de las jarositas de hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) y amonio [Frost et al., 2006a y b], que son imperfecciones o inclusiones en la estructura cristalina del mineral provocadas por el microorganismo durante la precipitación [Daoud y Karamanev, 2006 y Kotler et al., 2008]. Otros compuesto detectado fue el fragmento ( $m/z$ ) 41, encontrado en el rango de temperaturas de 300°C a 500°C, con máxima en 440°C, relacionado a dos posibles fuentes. La primera, son los residuos del medio de cultivo de estos microorganismos, mientras que la segunda se relaciona con los compuestos orgánicos depositas con la jarosita por los microorganismo durante du síntesis biótioca [Kotler et al., 2009]. El fragmento ( $m/z$ ) 30, fue detectado en el rango de 480°C a 1200°C, proviee de una fuente inorgánica agregada al medio de cultivo como fuente nitrógeno [Rawlings, 1981], siendo esto coherente a lo observado para nitratos (Tabla IV.2).

De manera similar ocurre con la muestra de jarosita biológica 2, línea verde claro, que fue obtenida en laboratorio de una solución rica en sulfato de hierro cuya precipitación fue mediada por microorganismos aislados del Río Tinto, siendo los mismos empleados en la jarosita biológica 1. La evolución de agua a bajas temperaturas en esta muestra ocurre de manera similar que la jarosita biológica 1, donde la descomposición del mineral comenzó a 250°C incrementando su abundancia de forma continua hasta llegar a su máxima evolución centrada en 409°C, posteriormente desciende extendiéndose hasta los 600°C, la posición de la máxima se asemeja mucho al de las muestras inorgánicas por su abundancia así como su rango de descomposición. La evolución de fragmento de  $m/z$  18 a bajas temperaturas fue debida a las imperfecciones en la estructura cristalina del mineral y a la presencia a niveles traza de materia orgánica [Daoud y Karamanev, 2006 y Kotler et al., 2008 y 2009].

En esta muestra se encontró al fragmento orgánico en el rango de temperaturas de 300°C a 400°C, centrado en 440°C, de  $m/z$  41 ( $C_3H_5^+$ ) y al fragmento de  $m/z$  30 (NO) entre los 450°C a 1200°C, ambos fragmentos relacionados con compuestos nitrogenados, el primero se estima que sea contaminación del medio de cultivo de los microorganismos. Mientras que el  $m/z$  30, provino de una fuente inorgánica agregada al medio de cultivo como fuente nitrógeno [Rawlings, 1981]. Adicionalmente, se observó la evolución del fragmento de  $m/z$  77,  $C_6H_5^+$ , debido a la producción de benceno, la cual ocurrió en tres regiones: 200°C a 420°C, 660°C a 705°C y 750°C a 850°C, lo cual no fue observado en la muestra anterior y se le asoció con la aromatización térmica de los compuestos orgánicos residuales del medio de cultivo en el que la muestra fue preparada [Rawlings, 1981], la cual debió permanecer incluida dentro de la estructura de la jarosita aun después de los lavados realizados a ésta.

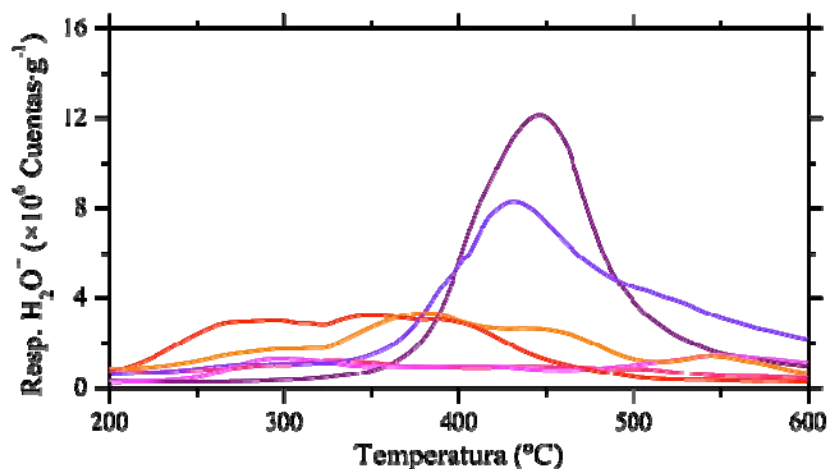
El proceso de evolución de agua de jarositas en las muestras naturales, se muestran en la figura IV.24, que se compone de las jarositas del valle de Panoche, en California (Dos muestras de diferentes localidades), jarosita del valle de Calico California y jarositas del Río tinto, España (muestra de la roca madre, fuente de donde se genera el mineral, muestras de sedimento del río y de una evaporita).

Las jarositas del valle de Panoche, líneas de color violeta y púrpura en la figura IV.24, fueron formadas en un ambiente semiárido por intemperismo de rocas de la localidad, que hace 40 millones de años formaban parte de la línea costera de Norteamérica [Audrey *et al.*, 2006]. Las muestras colectadas del suelo de esta región son ricas en jarosita y nantrojarosita ( $XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , donde X es K y Na respectivamente), adicionalmente contienen silicatos y otras sulfuros metálicos como calcio y magnesio, de acuerdo a lo observado en difracción de rayos X (Tabla IV.4).



**Figura IV.23.** Termogramas obtenidos de muestras de sulfato férrico y de jarositas bióticas precipitadas por microorganismos del Río Tinto, España. Descripción de las muestras: A) Sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), empleado en la síntesis de las jarositas abióticas, B) Jarosita biótica precipitada de muestras del agua del Río Tinto y C) Jarosita biótica precipitada en laboratorio por los mismos microorganismos.

La evolución de agua en las dos muestras del valle de Panoche ocurrió en el rango entre 350°C y 550°C, teniendo sus máximos en 440°C y 448°C, respectivamente, con una respuesta abundante semejante a las observadas en las jarositas biológicas (Figura IV.21) aunque el rango de evolución es más amplio en 50°C que en estas últimas.



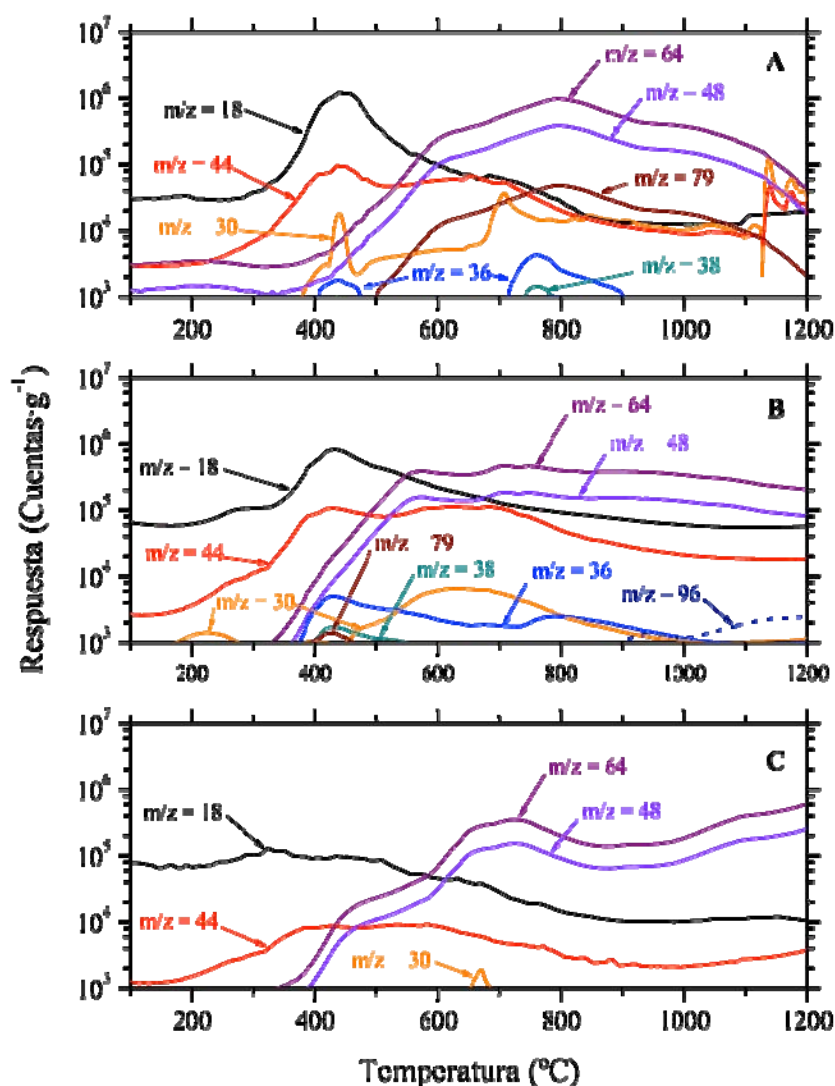
**Figura IV.24.** Termogramas reconstruidos de la evolución del fragmento de masa ( $m/z$ ) 18,  $H_2O^+$ , en las muestras naturales de jarositas, donde se presentan las curvas de agua originada de la deshidroxilación de cada uno. Simbología: ( ) Jarosita valle de Panoche 1, ( ) Jarosita valle de Panoche 2, ( ) Jarosita del sedimento del Río Tinto, ( ) Jarosita de una evaporita del Río Tinto, ( ) Jarosita de Calico y ( ) Roca madre del Río Tinto.

El análisis por TV/EM de estas muestras reveló la presencia de los fragmentos de masas característicos de algunos de los aniones representativos de sales marinas como son ( $m/z$ ): 36 y 38,  $Cl^-$  ( $H^{35}Cl$  y  $H^{37}Cl$ ), 30,  $NO_2^+$  y  $NO_3^-$  y 79,  $PO_3^-$ , que son congruentes con el origen de la jarosita, la baja concentración de cloruros podría explicar por el lavado del sitio durante el tiempo en que esta muestra llegó a convertirse en valle, mientras que los otros aniones permanecieron presentes secuestrados en material orgánico que con el tiempo y en intemperismo volvieron a su forma inorgánica. Una descripción más amplia de la muestra de Panoche 1 se encuentra en el apartado IV.2 de esta tesis.

La muestra de las colinas de Calico, California (línea magenta, figura IV.24), proviene de una región árida cercana al desierto de Mojave, la jarosita presente en el suelo de esta zona se estima que posee un origen abiótico [Fairén, 2008, comunicación personal]. Su composición mineral está dominada por yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) y anhidrita ( $CaSO_4$ ) con trazas de jarosita y nantrojarosita, de acuerdo a lo determinado por difracción de rayos X. La evolución de agua,  $m/z$  18 (Figuras VI.24 y 25.C), ocurrió en un solo evento, de muy baja intensidad, entre 250°C y 550°C que se atribuyó a la descomposición de yeso y



posiblemente a deshidroxilación de silicatos, en estas figuras no se observó la evolución de agua debida a jarositas, por lo que su contribución no habrá sido lo suficientemente abundante como observarse. Dada la baja abundancia y resolución de evolución de la evolución de agua en esta muestra, no fue posible su comparación con las muestras bióticas o abióticas. Otros fragmento observado por TV/EM en la muestra fue la  $m/z$  30, que se atribuyó a la descomposición de nitratos a altas temperaturas [Navarro-González, *et al.*, 2009].



**Figura VI.25.** Termogramas obtenidos de muestras naturales colectadas en diferentes locaciones. Descripción de las muestras: A) Valle de Panoche 1. B) Valle de Panoche 2. y C) Colinas de Calico.

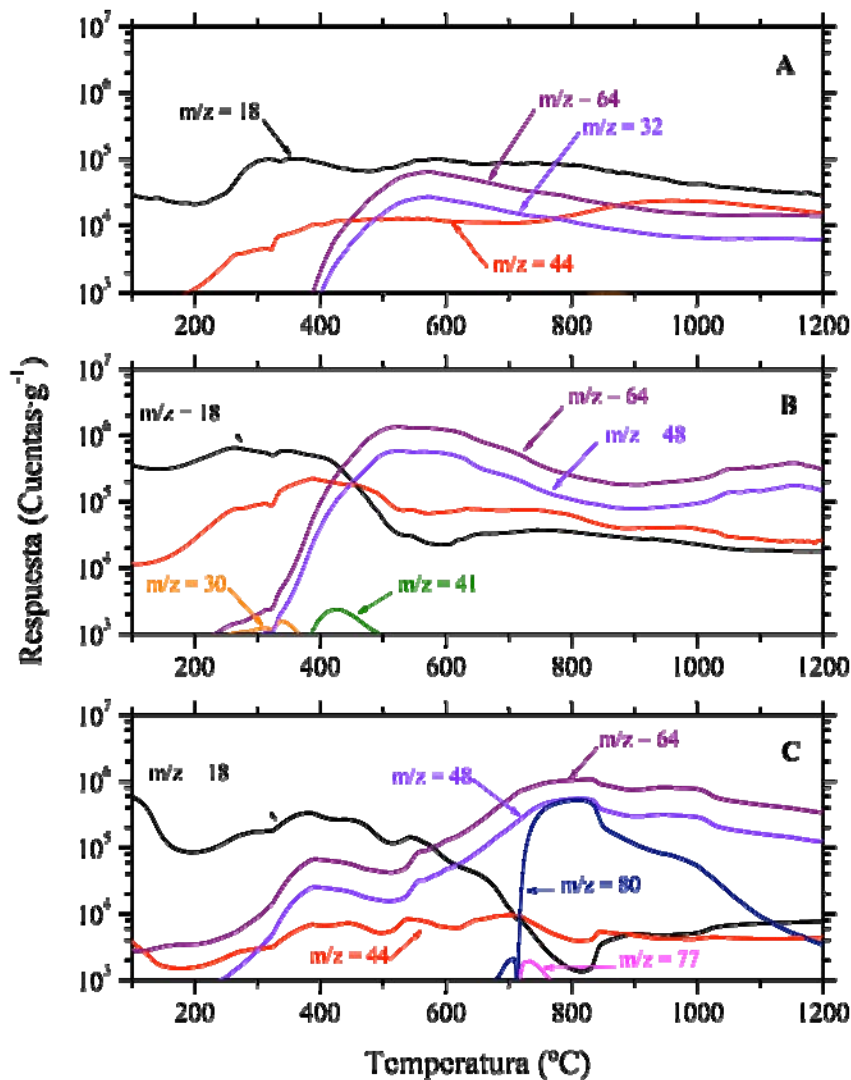
Por otro lado las muestras del río Tinto presentadas en la figura IV.24, provienen del material oxidado de minas de pirita, por la acción de agua que se infiltra en las mismas [Banks *et al.*, 1997], esta agua infiltrada alimenta al río Tinto, dándole el nombre, debido en alto contenido de metales pesados que le dan el color rojo característico de sus aguas [Ferris *et al.*, 2004 y Fernández-Remolar *et al.*, 2003]. En esta locación el proceso de precipitación de jarositas se supone ha sido mediado por la acción de microorganismos, [Ferris *et al.*, 2004 y Fernández-Remolar *et al.*, 2003 y 2005]. Por los que se planteó estudiar ésta locación en diferentes partes del río, partiendo desde las rocas intemperizadas que generan las sustancias inorgánicas que se integran al río, como el sulfato férrico, las cuales generan el sistema para la formación biológica o química de jarositas.

Las muestras analizadas en Río Tinto (Figura IV.24) fueron de la roca madre de la mina de pirita, línea en color magenta, del sedimento del río, línea en rojo y de una evaporita en las orillas del mismo, línea en color naranja.

La roca madre se compone por dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), Silicato de potasio e hidrógeno ( $\text{KHSiO}_3$ ) como mayoritariamente y de jarosita, natrojarosita y amoniojarosita en trazas, de acuerdo con lo determinado por difracción de rayos X (Tabla IV.4). La evolución de agua,  $m/z$  18, en TV/EM para la muestra de la roca madre ocurre en dos regiones: de 250°C a 350°C, centrada en 280°C y entre 500°C y 600°C, centrada en 590°C, debidas a la deshidroxilación de silicatos [Boyton *et al.*, 2001 y Jackson y Barak, 2005].

Continuando con el estudio de las muestras de esta locación, el análisis de la composición mineral por difracción de rayos X para la muestra del sedimento del río determinó que se encuentra constituida por melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y de jarosita. La evolución de agua ( $m/z$  18) de esta muestra (Línea roja figura IV.24) ocurrió en dos regiones: de 250°C a 325°C y de 325°C a 450°C, con máximas en 260°C y 345°C asociado más al comportamiento de deshidratación de melanterita y del yeso que ocurre alrededor de 360°C y de 350°C a 440°C [Boyton *et al.*, 2001]. La evolución de

agua debida a la jarosita no fue percibida, pero debe estar incluida en la evolución de la melanterita y del yeso, ya que la contribución del mineral es baja en la muestra, lo cual dificulta su comparación con las muestras bióticas o a bióticas. Además en el análisis por TV/EM, se evidenció la presencia de compuestos orgánicos observados como los fragmentos de  $m/z$  30 y 41, asignados a óxido nítrico (NO) y al catión alilo ( $C_3H_5^+$ ) a bajas temperaturas de 250°C a 365°C y 385°C a 490°C centrados en 338°C y 425°C respectivamente, presumiblemente debidos a la presencia de materia orgánica de peso molecular medio [Barros *et al.*, 2007 y Navarro-González *et al.*, 2009].



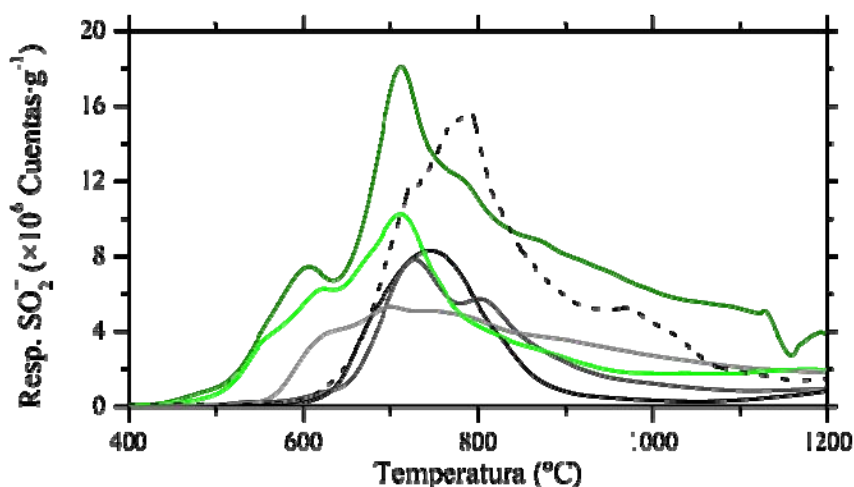
**Figura IV.26.** Termogramas obtenidos de muestras naturales colectadas en diferentes locaciones del Río Tinto, España. Descripción de las muestras: A) Roca madre de la cuenca donde se origina el río, B) Jarosita sedimento y C) Jarosita evaporita.

Por otro lado la muestra de la evaporita del río Tinto (Línea naranja, figura IV.24), se encuentra constituida por jarosita y melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), de acuerdo a lo observado por difracción de rayos X. La evolución de agua ( $m/z$  18) de esta muestra en TV/EM ocurre en tres rangos; el primero de 250°C a 325°C centrado en 290°C asociado a la deshidratación de melanterita, el segundo rango ocurre alrededor de 325°C a 410°C centrado en 380°C similar al de jarositas biológicas y la tercera región de 410°C a 500°C, con máxima en 460°C similar a la de aminojarosita, [Boyton *et al.*, 2001 y Frost *et al.*, 2006b] El conjunto de estas tres regiones, se asemeja a las obtenidas por las jarositas biológicamente precipitadas, lo cual es coherente con la forma de crecimiento de *acidithiobacillus ferroxidans*, ya que éstos microorganismos crean sus colonias en forma de capas sobre la superficie de rocas, en donde depositan la jarosita, la cual sirve de soporte para la siguiente capa de microorganismos, así sucesivamente hasta formar la evaporita [Brierley y Le Roux, 1978 y Rawlings, 1981].

La descomposición del sulfato, como segundo grupo a estudiar es observado como la producción de dióxido de azufre, con  $m/z$  64, durante el análisis por TV/EM. De igual manera se analizó el comportamiento de las jarositas de acuerdo a su origen, biótico o abiótico, y a la locación de origen.

Los termogramas de la evolución de dióxido de azufre por jarositas abióticas se muestra en la figura IV.27. Para la jarosita (en línea negra) presentó producción de  $\text{SO}_2$  en el rango de 590°C a 890°C, centrada en 743°C, para la nantrojarosita (en línea gris oscuro) esta ocurrió entre 590°C a 930°C, con dos máximas en 723°C y 800°C, mientras que para la amoniojarosita (en línea gris claro) el proceso ocurrió entre 560°C hasta los 1200, presentando un máximo local en 700°C y dos hombros en 623°C y 790°C, ésta evolución tan amplia se debió a la presencia de hidronio jarosita en la muestra, siendo la responsable de la evolución a bajas temperaturas y del primer hombro donde este mineral tendría su máxima evolución [Frost *et al.*, 2006b y c], tal como fue visto en la deshidrolización de este mineral.

La evolución de dióxido de azufre en la muestra de sulfato férrico también fue comparado en la figura IV.27, presentó dos etapas de evolución, la primera entre 560°C a 935°C con un hombro en 720°C y máximo en 790°C, la segunda etapa se localizó entre 930°C y 1080°C, con máxima en 970°C. La evolución de SO<sub>2</sub> es muy abundante y prácticamente abarco todo el rango de descomposición observado en las jarositas abióticas a excepción de la aminojarosita que es menos estable térmicamente que las otras dos jarositas.



**Figura IV.27.** Termogramas reconstruidos de la evolución del fragmento de masa ( $m/z$ ) 64,  $SO_2^+$ , en muestras de jarositas inorgánicas, biológicas y el sulfato férrico, donde se presentan las curvas de dióxido de azufre por la descomposición del grupo sulfato de cada uno. Simbología: (---) sulfato férrico,  $Fe_2(SO_4)_3$ , ( ) Jarosita,  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , ( ) Natrojarosita,  $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , ( ) Aminojarosita  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , ( ) Jarosita biológica, precipitada de las aguas del Río Tinto y ( ) Jarosita biológica, sintetizada en laboratorio a partir de microorganismos aislados del Río Tinto.

El comportamiento por TV/EM de las jarositas biológicamente sintetizadas para la producción de SO<sub>2</sub> se presenta también en la figura IV.27. La jarosita biológica 1 inducida biológicamente por microorganismos endémicos del Río Tinto, España a partir de agua del mismo río (línea verde oscuro), presentó una abundante evolución de dióxido de azufre en dos etapas, la primera localizada entre los 430°C y 635°C con máximo en 605°C, relacionada con la descomposición de hidronio jarosita. La segunda etapa localizada entre los 635°C y 1160°C con máximo en 712°C y un hombro en 780°C, el máximo es asignado a la descomposición de la aminojarosita al igual que el hombro, al

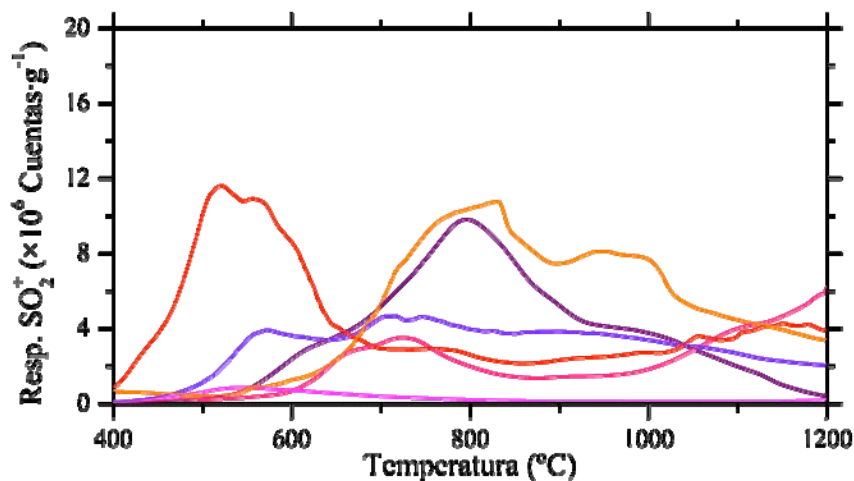
ser comparados con la muestra de aminojarosita sintética.

De manera similar ocurrió con la muestra la jarosita biológica 2 (línea verde claro, figura IV.27), que fue obtenida en laboratorio a partir una solución rica en sulfato de hierro cuya precipitación fue mediada por los microorganismos aislados del Río Tinto. Presentó evolución de dióxido de azufre en dos etapas, la primera localizada entre los 430°C y 635°C con máximo en 622°C, relacionada con la descomposición de hidronio jarosita, la segunda etapa localizada entre los 635°C y 1160°C con máximo en 709°C, siendo estas dos etapas consistentes entre ellas para la descomposición del grupo sulfato y distinguibles del resto de las muestras desarrolladas en laboratorio o sintéticas.

El análisis de los termogramas de las muestras naturales para el fragmento de  $m/z$  64 asignado al dióxido de azufre se presenta en la figura IV.28. El primer grupo a analizar son las del valle de Panoche y las colinas de Calico, ambas dos en California, Estados Unidos. La evolución de  $SO_2$  en las muestra de Panoche 1 (línea morada) ocurrió en dos etapas, la primera se localiza entre 445°C a 640°C con máxima en 570°C y la segunda ocurre entre 640°C a 1130°C con máximos 710°C y 750°C. Esta muestra guardó mucho parecido a lo observado en la jarosita biológica 1 principalmente, siendo similares la cantidad de etapas y máximos presentados en ellos, por lo cual puede se considerar que la muestra contiene jarositas de origen biótico.

Mientras que la muestra de Panoche 2 (línea púrpura), presentó evolución de  $SO_2$  en dos etapas, la primera se encuentra entre 525°C a 660°C siendo un hombro con máximo en 615°C, la segunda etapa se encuentra entre 660°C a 1155°C con máximo en 795°C y un hombro en 975°C, que de forma similar a la muestra de Panoche 1 guardó mucho parecido con las jarositas biológicas, pero difirió en la abundancia de la descomposición de la hidronio jarosita, siendo esta menor a dichas muestras. Esto puede deberse a la baja estabilidad de la hidronio jarosita a subsistir a periodos geológicos en condiciones de desecación imperantes en el valle de Panoche, sin embargo, la natrojarosita se considera que es capaz de persistir en tales condiciones [Madden *et al.*, 2004 y Navrotsky *et al.*, 2005], por lo que es lógico encontrar empobrecida la muestra de hidronio jarosita, aunque

en su formación haya sido favorecida biológicamente.



**Figura IV.28.** Termograma para la fragmento de masa ( $m/z$ ) 64,  $SO_2^+$ , en las muestras naturales de jarositas, donde se presentan las curvas de dióxido de azufre por la descomposición del grupo sulfato de cada uno. Simbología: ( ) Jarosita valle de Panoche 1, ( ) Jarosita valle de Panoche 2, ( ) Jarosita del sedimento del Río Tinto, ( ) Jarosita de una evaporita del Río Tinto, ( ) Jarosita de Calico y ( ) Roca madre del Río Tinto.

Por su parte la muestra de jarosita de las colinas de Calico, California (línea magenta, figura IV.28), presentó un proceso de evolución de  $SO_2$  en dos etapas, la primera etapa ocurrió entre 535°C a 875°C, con máximo en 722°C, similar a lo observado en la jarosita sintética que a una biológica esto visto por las temperatura mayor en la que presenta la descomposición del sulfato, la segunda se localizó entre 960°C a 1200°C caracterizado por un incremento progresivo, debido a la descomposición de melanterita ( $FeSO_4$ ). Por lo que su origen es mucho más parecido a jarositas abióticas que a bióticas de acuerdo a lo propuesto para esta muestra por el Dr. Fairén, pero la última evidencia acerca de su origen deberá ser obtenida por espectrometría de masas de isótopos estables.

Las muestra de la roca madre del río Tinto, España (línea rosa, figura IV.28), presentó un solo proceso de evolución localizado entre 345°C a 815°C con máxima centrado 536°C, sienta esta una modesta producción de  $SO_2$ , producto de la descomposición de los primeros indicios de sulfatos en la roca y jarositas en la roca, y dado a que se encuentran a nivel de trazas de acuerdo a lo observado por difracción de rayos X, la producción de

dióxido de azufre debida a estas no es significativa.

El sedimento del río tinto (línea roja) exhibió un comportamiento diferente a las muestras que componen la serie de esta locación, con dos etapas de evolución de SO<sub>2</sub>, la primera entre los 400°C y 700°C, con un máximo local en 520°C y un hombro en 560°C debida a la descomposición térmica de jarositas de amonio e hidronio [Frost *et al.*, 2006a y b], la segunda se localiza entre 940°C a 1180°C caracterizado por un incremento progresivo, debido a la descomposición de melanterita (FeSO<sub>4</sub>). Dado el gran contenido de jarositas de amonio e hidronio el proceso de precipitación de estas parece tener un mayor carácter abiótico, se ha observado experimentalmente que cuando se quiere precipitar en laboratorio jarosita de amonio y el pH de la solución es muy ácido el producto obtenido es una mezcla de estas dos jarositas siendo la de hidronio la más favorecida [Baron y Palmer, 1996]. Otro factor que infirió la precipitación abiótica de este material es el elevado contenido de melanterita (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) y de yeso (CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) en lugar de un enriquecimiento de jarositas por parte de microorganismos.

La evaporita del río tinto (línea naranja) presentó un proceso de evolución en dos etapas, la primera etapa se localizó entre los 630°C a 900°C con máxima evolución en 830°C siendo esta muy similar en una primera parte a la jarosita y posteriormente a la evolución presentada por el sulfato de férrico. La segunda se presentó entre los 900°C a 1200°C con dos máximos localizados en 945°C y 996°C, que también son muy similares al sulfato férrico. La caracterización de esta muestra presenta la evolución de SO<sub>2</sub> en el rango para jarositas, sin embargo el hombro a menores temperaturas característico de las jarositas, por lo que el proceso de depositación de jarosita por microorganismo sucede en las orillas del río donde éstos pueden crecer [Brierley y Le Roux, 1978 y Rawlings, 1981], en coherencia con esta no se observó otros sulfatos aparte de la jarosita o melanterita que puedan suponer un proceso de depositación abiótica.

De los análisis por termovolatilización espectrometría de masas en muestras de jarositas es posible observar diferencias en los patrones de evolución de agua y dióxido de azufre que en conjunto a la información aportada por otros compuestos detectados por



TV/EM y la composición mineralógica de la muestra es posible discernir el posible origen de una muestra de suelos que contenga jarositas.

A los resultados presentados en este apartado quedaron pendientes los resultados de isótopos estables para H/D,  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  y  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ , ya que se ha determinado que *acidithiobacillus ferroxidans* enriquecen isotópicamente al azufre y al oxígeno a la jarosita en el grupo sulfato [Lueth, et al., 2005, Ono, 2008 y van Zuilen, 2008] y mientras que la distribución isotópica del hidroxilo nos permitiría saber la temperatura del medioambiente cuando el mineral fue precipitado [Lueth, et al., 2005, Rye, 2005 y van Zuilen, 2008]. Los análisis están programados a hacerse, pero no existe en México un laboratorio que pueda hacer todos éstos análisis para los tres átomos por lo que se enviarán al laboratorio de isótopos estables de Reston, Virginia, Estados Unidos. Una vez con los datos se complementará la discusión y se publicará este artículo.

Adicionalmente a la designación del origen de la muestra la misma información obtenida para esta nos permite explorar un poco más acerca del origen de esta visto como la interpretación química de procesos geológicos.

La herramienta idónea para este tipo de análisis sería tener acoplado un espectrómetro de masas de alta resolución u otro instrumento que pueda hacer análisis isotópicos a un equipo térmico como un calorímetro diferencial de barrido, para poder identificar el fraccionamiento isotópico que poseen las muestras.

## V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La creación de una librería o una base de termogramas fue fundamental para la interpretación de los procesos observados en el transcurso del estudio de los análogos de suelos marcianos y de la materia orgánica contenida en ellos, ya que sin ésta pudieron haberse realizado asignaciones incorrectas o quedar procesos desapercibidos.

La identificación de las relaciones masa/carga características de los compuestos orgánicos e inorgánicos así como los rangos de temperatura en los que fueron detectados conforman una herramienta útil para la caracterización de los componentes de una muestra de suelo y permiten elucidar su estado químico en función de las reacciones que ocurren entre ellos.

Con la caracterización de los diferentes análogos de suelos marcianos se demostró que es posible detectar la materia orgánica en ellos, así como la identificación algunos de sus minerales constituyentes mediante la interpretación de los espectros de masas asociados a los patrones de descomposición térmica de éstos.

Los suelos análogos marcianos por si mismos interfieren significativamente con el análisis de la materia orgánica por termovolatilización, inducidos por cambios químicos y estructurales de sus componentes minerales, provocando la oxidación y la aromatización de los compuestos orgánicos que contienen, particularmente en suelos donde el contenido de materia orgánica es muy bajo, por lo que representa una importante limitación de la metodología de análisis.

Es posible emplear al óxido nítrico como indicador de materia orgánica nitrogenada, en muestras de suelos análogos marcianos cuya concentración es proporcional al contenido de materia orgánica total cuando se le interpola con la relación C/N, la identificación de óxido nítrico por termovolatilización es perfectamente diferenciable de sales inorgánicas como el nitrato o nitrito que puedan contenerse en un suelo.

La producción de fragmentos orgánicos aromáticos durante los análisis de termovolatilización o pirólisis fueron determinados en diferentes matrices así en dos compuestos orgánicos, demostró que su producción es debida a la recombinación de los fragmentos orgánicos originados por los tratamientos térmicos. Por lo que la detección de éstos en la superficie de Marte será indicativo de la presencia de materia orgánica.

Otras sales como percloratos o sulfatos que son inherentes al suelo marciano pueden actuar como fuertes oxidantes ya que generan más de una molécula reactiva durante su descomposición térmica. Éste proceso puede ser activado a menores temperaturas por la presencia de materia orgánica, que para el caso de la búsqueda de materia orgánica en Marte, representa un problema serio cuando es buscada térmicamente.

Una solución a problema de la oxidación *in situ* de la materia orgánica es el empleo de hidrógeno molecular durante el transcurso de la termovolatilización, con esto se neutralizan los sitios reactivos y permite una rápida transferencia de los fragmentos al analizador.

Se observó en la caracterización térmica que el análogo de suelo marciano NASA Mars-1 y los suelos que contienen jarositas se comportaron como oxidantes fuertes, con múltiples sitios reactivos, que en conjunto son presentes en un rango amplio de temperatura, actuando de forma conjunta y sucesiva, siendo capaces de desaparecer concentraciones altas de materia orgánica.

Los agentes oxidantes en estas muestras fueron identificados como el radical hidroxilo producido a bajas temperaturas (300°C a 600°C) por la deshidroxilación de las capas de silicatos, a átomos de oxígeno liberados por la reducción de los minerales de hierro en múltiples rangos de temperatura (320°C a 1100°C) y al  $\text{SO}_3^+$  y  $\text{SO}_2^+$  en temperaturas de medias a altas en muestras de jarositas (300°C a 1100°C), la generación de éstos dos últimos oxidantes depende de los minerales que este constituida la muestra.

El origen biótico o abiótico de jarositas es posible determinarlo mediante las diferencias en las temperaturas de descomposición del mineral tanto para la deshidroxilación como en la desulfatación mediante termovolatilización acoplada a espectrometría de masas, que junto a la información de difracción de rayos X de polvos proporciona un soporte adicional para la asignación de su origen.

Es deseable que la biblioteca de compuestos sea ampliada para incluir un mayor número de compuestos orgánicos de características más recalcitrantes de origen biológico, como los ácidos húmicos y kerogeno por mencionar algunos, así como analizar otros minerales relevantes al suelo marciano y mezclas de éstos.

El acoplamiento de un equipo de espectrometría de masas de alta resolución al analizador térmico sería idóneo para incrementar la información acerca del origen y evolución de una muestra en función de distribución isotópica de sus componentes.

Se sugiere el empleo de hidrógeno o deuterio como medio de reacción y gas acarreador para la termovolatilización acoplada a la espectrometría de masas como mecanismo de detección de materia orgánica en Marte. Sin embargo, sería ideal poder complementar el método con cromatografía de gases para la identificación de los compuestos liberados.

## VI. ANEXOS

**Tabla VI.1.** Datos de análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) para minerales seleccionados. Adaptado de Jackson y Barak 2005.

	TGA			Proceso	Productos formados	DTA	
	Perdida por ignición (-) o ganancia (+)		°C			%	Picos
	Formula	°C					DTA
°C (endo)							
<b>HIDRÓXIDOS, ÓXIDOS Y CARBONATOS</b>							
Brucita	Mg(OH) <sub>2</sub>	325-425	-30.9	OH-(Mg)	MgO	425-475	
Gibbsita	Al(OH) <sub>3</sub>	100-225	-27.3	OH-(Al)	Boehmita	330-350	
		225-400	-3.8	OH-(Al)	Boehmita		
		400-425	-3.5	OH-(Al)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Boehmita	AlO(OH)	430	-15	OH-(Al)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	570	
Disporita	AlO(OH)	450	-15	OH-(Al)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	560	
Goetita	α-Fe <sup>3+</sup> O(OH)	250-400	-10.1	OH-(Fe)	Hematita	400	
Lepidocrocita	γ-Fe <sup>3+</sup> O(OH)	250-400	-10.1	OH-(Fe)	Hematita	300	
Limonita	FeO(OH)·nH <sub>2</sub> O			OH-(Fe)	Hematita	300	
Varios geles		Brillan			Hematita	335-345 (exo)	
Magnetita	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	530	+3.5	Fe <sup>2+</sup> →Fe <sup>3+</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Ilmenita	Fe <sup>2+</sup> TiO <sub>3</sub>	525-700	+5.3		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>		
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>				b-Cuarzo	573.3 (exo)	
					Tridymita	870 (exo)	
					CaO	970	
Calcita	CaCO <sub>3</sub>				Calcita	447	
Aragonita	CaCO <sub>3</sub>				CaO	897	
					MgO	40	
Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				CaO	950	
Magnesita	MgCO <sub>3</sub>				MgO	650	
					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	580-600	
Siderita	FeCO <sub>3</sub>						
<b>SILICATOS LAMINADOS 1:1</b>							
Kaolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	400-950	-14.5	OH-(Al)	Óxidos	550-600	
					γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	980-990 (exo)	
Dickita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	450-900	-14.0	OH-(Al)	Óxidos	680-700	
Nacrita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>		-14	OH-(Al)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	980-990	
					Óxidos	680-700	
					γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	980-990 (exo)	
Halloysita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	25-400	-12.2	H <sub>2</sub> O inter-capas	Halloysita 2H <sub>2</sub> O	130	
Endellita 4H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	400-900	-12.3	OH-(Al)	Óxidos	550-600 (exo)	
		300-950	-16.3	Recristaliza	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	980-990 (exo)	
Allophanita	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(SiO <sub>2</sub> ) <sub>1.3-2</sub> ·2.5-3H <sub>2</sub> O	25-300		Abs. H <sub>2</sub> O	Óxidos	50-100	
Serpentina	X <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ](OH) <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O X=Metal	300-950	-10.8	Recristaliza		800 (exo)	
		300-900	-14	OH-(Mg)	Óxidos	725-800	

**Tabla VI.1.** (Continuación) Datos de análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) para minerales seleccionados. Adaptado de Jackson y Barak 2005.

	TGA				Proceso	Productos formados	DTA	
	Pérdida por ignición (-) o ganancia (+)			°C			%	Picos
	Formula	°C	%					DTA
						°C (endo)		
<b>SILICATOS LAMINADOS 2:1 Y 2:2</b>								
Montmorillonita	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2$ $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-300			Abs. $\text{H}_2\text{O}$		100-250	
		500-700			OH-(Al)		670-710	
		700-900			OH-(Mg)		850-900	
		300-950	-5		Recristaliza	Espinela	900-1040 (exo)	
Beidellita	$(\text{Na,Ca}_{0.5})_{0.3}\text{Al}_2$ $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-300	-9.3		Abs. $\text{H}_2\text{O}$		100-250	
		450-600	-5.5		OH-(Al,Fe)		500-550	
		600-950	-1.6		OH-(Mg)	Óxidos	850-920	
		300-950	-5.0		OH	Espinela	900-1040 (exo)	
Nontronita	$\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ $(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-300			Abs. $\text{H}_2\text{O}$		150-170	
		400-500	-4.3		OH-(Fe)	Óxidos	500	
		300-950	-5.0		OH	Espinela	850-900 (exo)	
Hectorita	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg,Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}$ $(\text{F,OH})_2$	25-300			Abs. $\text{H}_2\text{O}$		100-150	
		700-950	-4.8		(OH,F)-(Al)		600-700	
		300-950	-5.0		OH-(Mg)	Óxidos Recristaliza	700-800 900-950 (exo)	
Vermiculita	$(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}$ $(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	100-120	-10		Abs. $\text{H}_2\text{O}$		150	
		280-500	-4.8		OH-(Fe,Al)		270-280	
		550-900	-5.4		OH-(Mg)		850	
		300-950	-5		Recristaliza	Enstantita	880 (exo)	
Mica (inter- estratificada)		25-350	-1.3		Abs. $\text{H}_2\text{O}$		50-160	
		375-500	-3.6		OH-(AlFe)		600	
		500-900	-1.6		OH-(Mg)	Óxidos	900-920	
		300-950	-4.5		Rescristaliza		925-950 (exo)	
Mica (inter- estratificada con minerales)		25-350	-1.3		Abs. $\text{H}_2\text{O}$		50-160	
		375-500	-3.6		OH-(Al-Fe)		600	
		500-900	-1.6		OH-(Mg)	Óxidos	900-920	
		300-900	-4.5		Recristaliza		925-950 (exo)	
Muscovita	$\text{KAl}_2[(\text{OH})_2   \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	400-800	-4.5		OH-(Al)	Óxidos	500-800	
Ablikita	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	25-450			Abs. $\text{H}_2\text{O}$		100-300	
		450-800	-5.0		OH-(Mg)	Óxidos	890	
Talco	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	805-950	-5		OH-(Mg)	Óxidos	890	
Chlorita		400-800	-12.3		OH-(Mg)	Óxidos	550-600	
		300-900	-14		OH			

*Tabla VI.2. Análisis calorimétrico para minerales seleccionados. Los valores positivos de ΔH indican transiciones son endotérmicos. Nota. Las transiciones ocurren durante análisis de laboratorio en aire (ejemplo, oxidación de pirita) son mostrados, no hay transiciones por encima de 1200K. La lista de arcillas es ilustrativa pero no exhaustiva. Adaptada de Boyton et al., 2001.*

TIPO DE MINERAL NOMBRE	FORMULA QUÍMICA	TEMP. (K)	TIPO DE REACCIÓN	ΔH (J/g)	COMENTARIOS
<b>ÓXIDOS</b>					
Lepidocrocita	γ-FeOOH	473-633	deshidratación γ-FeOOH→γFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	endoterma liberación H <sub>2</sub> O
Maghemita	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	690-773	Maghemita→Hematita	-77	exoterma
Pirolusita	MnO <sub>2</sub>	813-953	Pirolusita→Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1130	endoterma liberación O <sub>2</sub>
6L-Ferrihidrita	5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	430-490 473-773	deshidratación cristalización	246	endoterma evolución H <sub>2</sub> O exoterma fino
Goetita	α-FeOOH	493-673	deshidratación	275	endoterma evolución H <sub>2</sub> O
<b>ARCILLAS</b>					
Bostonita	Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	420	deshidratación		evolución H <sub>2</sub> O
		873-893	deshidratación (estruc)		evolución H <sub>2</sub> O
		1100-1120	fosterita recristalización		exoterma fino
Serpentina	Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	373-393	deshidratación		evolución H <sub>2</sub> O
		883-983	deshidratación (estruc)		endoterma grande
		1083-1113	enstatita recristalización		endoterma fino
Nontronita	Fe <sub>2</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> · Na <sub>0,3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	398-523	desorción H <sub>2</sub> O	84-126	evolución H <sub>2</sub> O
		673-873	deshidroxilación	105-168	evolución H <sub>2</sub> O
		1070	cambio (estruc)		
Montmorillonita	(Al,Mg) <sub>8</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> · (OH) <sub>10</sub> ·12H <sub>2</sub> O	398-533	deshidratación	0-168	
		898-1023	deshidratación	96-252	
		1073-1198	deshidratación	42-84	
		1173-1253	deshidratación (estruc)	42-126	
Talco	Mg <sub>3</sub> [(OH) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]	1073-1323	deshidratación (estruc)	210-336	evolución H <sub>2</sub> O
Illita	(K,H <sub>2</sub> O)Al <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O,OH) <sub>2</sub> · AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	423-473	deshidratación	0-42	evolución H <sub>2</sub> O
		773-923	deshidratación	105-210	evolución H <sub>2</sub> O
		1123-1193	Intercambio Al <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	0-21	endo+exoterma

Tabla VI.2. Análisis calorimétrico para minerales seleccionados (Continuación)

TIPO DE MINERAL, NOMBRE	FORMULA QUÍMICA	TEMP. (K)	TIPO DE REACCIÓN	$\Delta H$ (J/g)	COMENTARIOS
<b>CARBONATOS</b>					
Aragonita	CaCO <sub>3</sub>	793-803	Aragonita→Calcita		Endoterma pequeño
Magnesita	MgCO <sub>3</sub>	773	crisalización de MgO	-185	endoterma fino
		867-897	descarboxilación	1710	endoterma grande. evol. CO <sub>2</sub>
Ankerita	Ca(Fe,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	973-993	cambio (estruc)		exoterma grande
		1120-1200	descomposición		endoterma. evolución CO <sub>2</sub>
Siderita	FeCO <sub>3</sub>	773	descomposición	715-1763	endoterma, evolución CO <sub>2</sub>
<b>SULFATOS</b>					
Epsomita	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	320	Epsomita→Kieserita		evolución H <sub>2</sub> O
Kieserita	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	610	deshidratación		evolución H <sub>2</sub> O
Melanterita	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	360	Deshidrat.→Rozenita		evolución SO <sub>2</sub> y SO <sub>3</sub>
		960	descomposición		endoterma, evolución H <sub>2</sub> O
Yeso	CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	350-440	deshidratación	625	endoterma, evolución H <sub>2</sub> O
Anhidrita	CaSO <sub>4</sub>	610-670	transf. a insoluble		endoterma pequeño
Thennardita	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	485-516	transf. a polimorfito		endoterma pequeño
		1158	fusión		endoterma grande
Arcanita	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	865	transf. fase	48.6	
Jarosita	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	573-673	desc. a K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		endoterma medio
		923-705	desc. a Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		endoterma medio
<b>HALOGENUROS</b>					
Halita	NaCl	1070	fusión	481	
Silvita	KCl	1040	fusión	352	

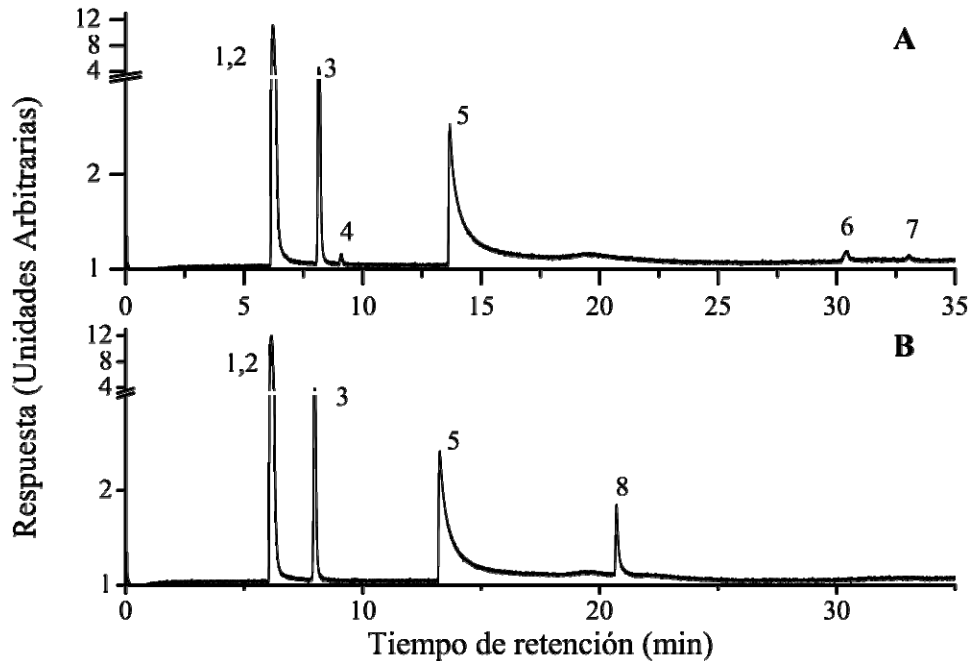


**Tabla VI.3.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  y IRTF, para los suelos andólogos maricamos. Adaptado de Iñiguez, 2006.

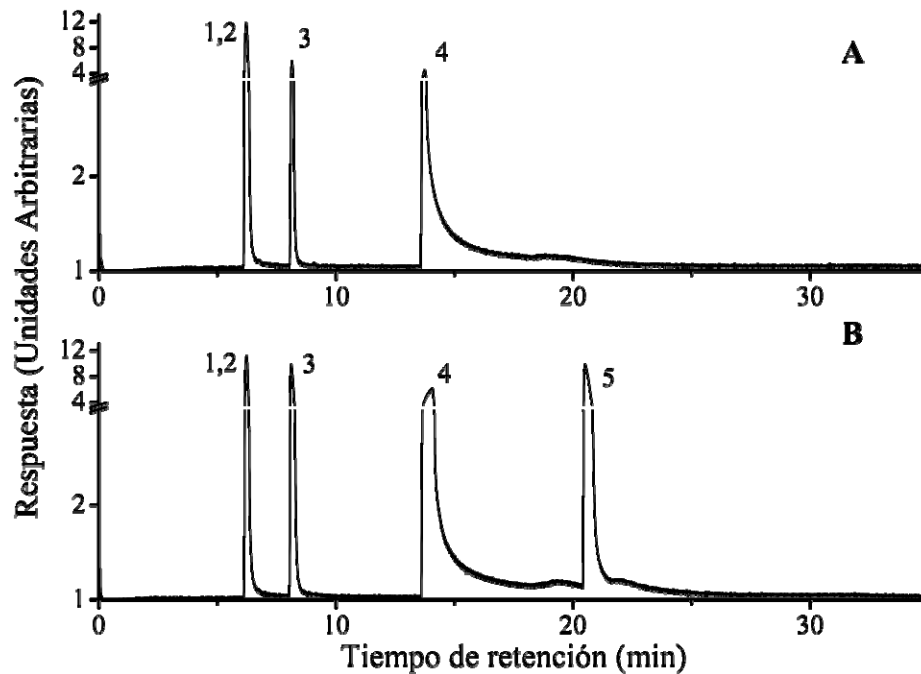
MUESTRA	GRUPOS FUNCIONALES DETERMINADOS ESPECTROSCOPICAMENTE. Desplazamientos de RMN de $^1\text{H}$ ( $\delta$ ppm) y IRTF [ $\text{cm}^{-1}$ , número de onda]
<b>DESIERTOS FRÍOS</b>	
Escarpado Coalsack (Suelo #726)	Cadenas alifáticas saturadas (0.8-1.4) y nitrógeno u oxígeno unido a metilenos o metinos (3.0-4.4) trazas. [grupos carbonilo, 1737.63, $\text{CH}_3$ asimétrico 2956.02 $\text{cm}^{-1}$ y $\text{CH}_2$ simétrico y asimétrico, 2925.34, 2854.85 $\text{cm}^{-1}$ Hidroxilo 3380.94 $\text{cm}^{-1}$ , $\text{CH}_2$ de cadenas largas 1460.33 $\text{cm}^{-1}$ , estiramiento C-O-C de éster 1251.97 $\text{cm}^{-1}$ y $\text{CH}_2$ esquelétales 722.28 $\text{cm}^{-1}$ ]
Terraza Linneus	Trazas de cadenas alifáticas (0.8-1.4) [grupos carbonilo, 1708.44, $\text{CH}_3$ asimétrico 2956.06 $\text{cm}^{-1}$ y $\text{CH}_2$ simétrico y asimétrico, 2924.06 y 2853.55 $\text{cm}^{-1}$ , hidroxilo 3372.15 $\text{cm}^{-1}$ , $\text{CH}_2$ de cadenas largas 1460.83 $\text{cm}^{-1}$ y $\text{CH}_2$ esquelétales 756.32 $\text{cm}^{-1}$ ]
Otway Massif	Cadenas alifáticas saturadas (0.8-1.4), metileno unido a oxígeno (3.2-3.6), metileno unido a un grupo carboxilo (2.4), [grupos carbonilo, 1725.66, $\text{CH}_2$ simétrico y asimétrico, 2925.55 y 2854.86 $\text{cm}^{-1}$ , hidroxilo 3358.57 $\text{cm}^{-1}$ , $\text{CH}_2$ de cadenas largas 1461.05 $\text{cm}^{-1}$ , doble enlace asilado 1643.54 $\text{cm}^{-1}$ , estiramiento C-O-C de éster 1268.97 $\text{cm}^{-1}$ , deformación C-O 1022.79 $\text{cm}^{-1}$ y $\text{CH}_2$ esquelétales 726.44 $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>DESIERTOS TIBIOS</b>	
La Joya	Cadenas alifáticas saturadas (0.8-1.4), nitrógeno u oxígeno unido a metilenos o metinos (1.5-2.1) trazas . [grupos carbonilo 1737.63, $\text{CH}_3$ asimétrico 2985.01 $\text{cm}^{-1}$ y $\text{CH}_2$ simétrico y asimétrico, 2925.52 y 2854.85 $\text{cm}^{-1}$ hidroxilo 3382.45 $\text{cm}^{-1}$ , $\text{CH}_2$ de cadenas largas 1461.71 $\text{cm}^{-1}$ , estiramiento C-O-C de éster 1245.92 $\text{cm}^{-1}$ , deformación C-O 1022.79 $\text{cm}^{-1}$ y $\text{CH}_2$ esquelétales 722.47 $\text{cm}^{-1}$ ]
Yungay	Cadenas alifáticas saturadas (0.8-1.4), nitrógeno u oxígeno unido a metilenos o metinos (3.0-4.3), metileno unido a un grupo carboxilo (1.5-2.5), y policíclicos aromáticos (7.8-7.0). [grupos carbonilo 1722 y 1669 $\text{cm}^{-1}$ $\text{CH}_3$ asimétrico 2956 $\text{cm}^{-1}$ y $\text{CH}_2$ simétrico y asimétrico, 2925 y 2854.79 $\text{cm}^{-1}$ , hidroxilo 3619.92 y 3382.85 $\text{cm}^{-1}$ , doble enlace asilado 1647.64 $\text{cm}^{-1}$ , $\text{CH}_2$ de cadenas largas 1461.89 $\text{cm}^{-1}$ , estiramiento C-O-C de éster 1259.50 $\text{cm}^{-1}$ , deformación C-O 1030.15 $\text{cm}^{-1}$ y $\text{CH}_2$ esquelétales 723.20 $\text{cm}^{-1}$ ]
Las Juntas	Cadenas alifáticas saturadas (0.8-1.4), nitrógeno u oxígeno unido a metilenos o metinos (3.0-4.3), metileno unido a un grupo carboxilo (1.5-2.5), y policíclicos aromáticos (7.8-7.0). [grupos carbonilo, 1729.42 y 1668.33 $\text{cm}^{-1}$ $\text{CH}_3$ asimétrico 2954.78 $\text{cm}^{-1}$ y $\text{CH}_2$ simétrico y asimétrico, 2924.61 y 2854.51 $\text{cm}^{-1}$ hidroxilo 3383.39 $\text{cm}^{-1}$ , $\text{CH}_2$ de cadenas largas 1461.25 $\text{cm}^{-1}$ , estiramiento C-O-C de éster 1212.71 $\text{cm}^{-1}$ , y $\text{CH}_2$ esquelétales 723.07 $\text{cm}^{-1}$ ]

*Tabla VI.3. Datos espectroscópicos de RMN de <sup>1</sup>H y IRTF, para los suelos análogos marcianos. Adaptado de Iñiguez, 2006.*

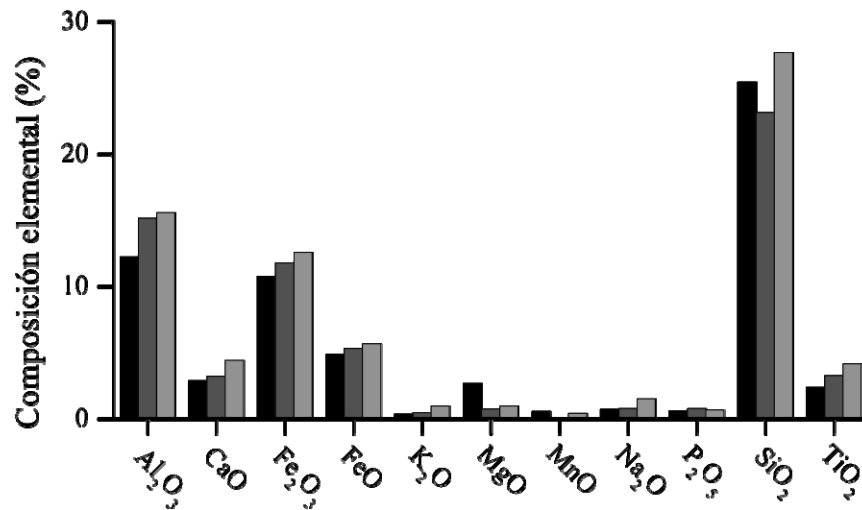
MUESTRA	GRUPOS FUNCIONALES DETERMINADOS ESPECTROSCOPICAMENTE. Desplazamientos de RMN de <sup>1</sup> H (δ ppm) y IRTF [cm <sup>-1</sup> , número de onda]
<b>DESIERTO CALIENTE</b>	
Mojahe DV-02-10	Trazas de cadenas alifáticas saturadas (0.8-1.4) [grupos carbonilo, 1713.38, CH <sub>3</sub> asimétrico 2958.04 cm <sup>-1</sup> y CH <sub>2</sub> simétrico y asimétrico, 2924.28 y 2853.76 cm <sup>-1</sup> , hidroxilo 3389.53 cm <sup>-1</sup> , doble enlace asilado 1642.73 cm <sup>-1</sup> , CH <sub>2</sub> de cadenas largas 1462.47 cm <sup>-1</sup> , estiramiento C-O-C de éster 1274.25 cm <sup>-1</sup> , deformación C-O 1031.28 cm <sup>-1</sup> y CH <sub>2</sub> esquelétales 722.45 cm <sup>-1</sup> ]
<b>SUELOS TIPO MARCIANO</b>	
Río Tinto (RT0401 sedimento)	Cadenas alifáticas saturadas (0.8-1.4), doble enlace (5.3), metilenos vecinos a oxígeno, metilenos vecinos a carbonilo (2.6), éster de ácido graso insaturado (3.6) [grupos carbonilo, 1711.51, CH <sub>2</sub> simétrico y asimétrico, 2925.22 y 2854.26 cm <sup>-1</sup> , hidroxilo 3379.04 cm <sup>-1</sup> , CH <sub>2</sub> de cadenas largas 1461.01 cm <sup>-1</sup> , doble enlace asilado 1604.35 cm <sup>-1</sup> , estiramiento C-O 1088.35 cm <sup>-1</sup> , estiramiento C-O-H 1026.12 cm <sup>-1</sup> , deformación C-O 1022.79 cm <sup>-1</sup> y CH <sub>2</sub> esquelétales 755.53 cm <sup>-1</sup> ].
Río Tinto (RT0402 evaporita)	Trazas de cadenas alifáticas saturadas (0.8-1.4) [grupos carbonilo, 1729.42, CH <sub>3</sub> asimétrico 2957.12 cm <sup>-1</sup> y CH <sub>2</sub> simétrico y asimétrico, 2924.95 2854.17 cm <sup>-1</sup> , hidroxilo 3386.86 cm <sup>-1</sup> , CH <sub>2</sub> de cadenas largas 1461.52 cm <sup>-1</sup> , estiramiento C-O-C de éster 1277.90 cm <sup>-1</sup> ].
Valle de Panoche (PA0401)	Trazas de cadenas alifáticas saturadas (0.8-1.0)
Simulante marciano NASA Mars-1	Cadenas alifáticas saturadas (0.8-1.4), metileno vecino a -OH (3.2-3.7), vecino a carbonilo [grupos carbonilo, 1711.24 cm <sup>-1</sup> , CH <sub>2</sub> simétrico y asimétrico, 2918.31 y 2850.08 cm <sup>-1</sup> hidroxilo 3380.59 cm <sup>-1</sup> , doble enlace asilado 1638.06 cm <sup>-1</sup> , CH <sub>2</sub> de cadenas largas 1464.81 cm <sup>-1</sup> , deformación C-O 1083.08 cm <sup>-1</sup> y CH <sub>2</sub> esquelétales 721.28 cm <sup>-1</sup> ].



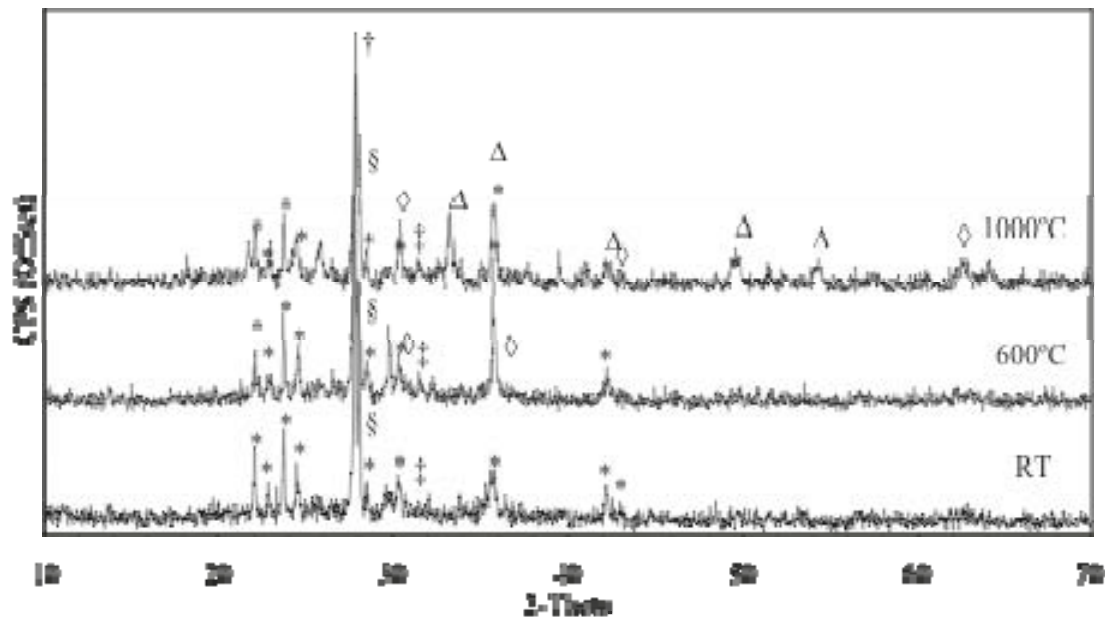
**Figura VI.1.** Termocromatogramas obtenidos del análisis cromatográfico de los gases evolucionados de la termovolatilización en la muestra #726 del acantilado Bluff de la Antártica, en dos regimenes de calentamiento: A) de 30°C a 500°C y B) 500°C a 1200°C. Compuestos detectados: 1) Nitrógeno, 2) Oxígeno, 3) Dióxido de carbono, 4) Óxido de nitrógeno, 5) Agua, 6) Tiourea, 7) 1-Propeno 3,3 dicloro, 8) Dióxido de azufre.



**Figura VI.2.** Termocromatogramas obtenidos del análisis cromatográfico de los gases evolucionados de la termovolatilización en la muestra de los valles de Panoche, California, Estados Unidos en dos regimenes de calentamiento: A) de 30°C a 500°C y B) 500°C a 1200°C. Compuestos detectados: 1) Nitrógeno, 2) Oxígeno, 3) Dióxido de carbono, 4) Agua, 5) Dióxido de azufre.

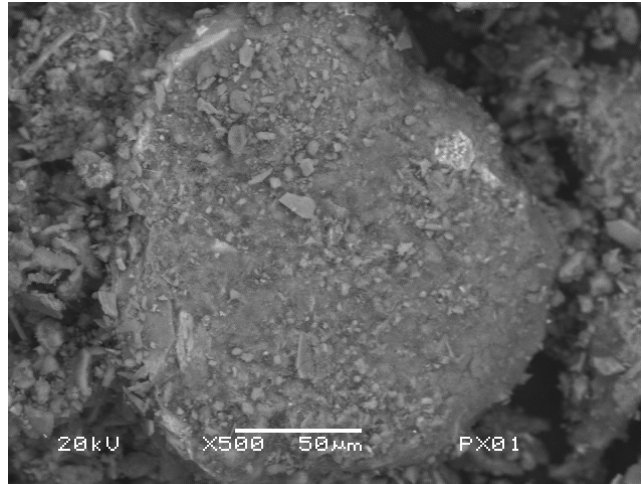


**Figura VI.3.** Cambio de la composición elemental en la muestra simulante de suelo marciano, NASA Mars-1 al ser calentada. En negro, muestra sin tratamiento, en gris oscuro, muestra calentada hasta 600°C y en gris, muestra calentada hasta 1000°C. Promedio de tres adquisiciones y un error <5%.

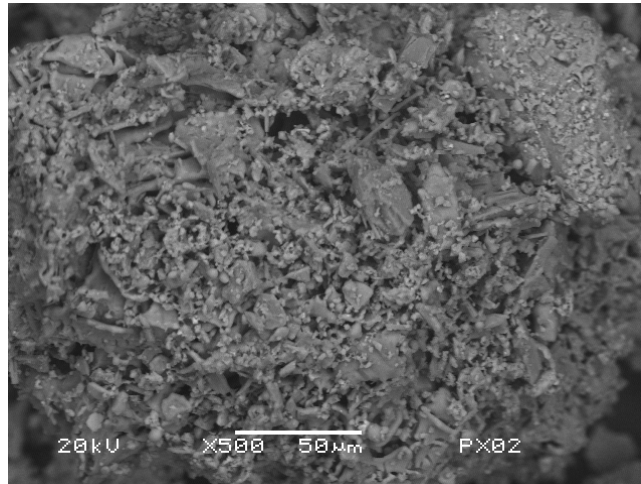


**Figura VI.4.** Difracción de rayos X en polvos del simulante de suelo marciano NASA Mars-1, a temperaturas seleccionadas, Descripción: (\*) Albite [ $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ ] y Anortita [ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ] desordenadas, (§) Albite, (†) Anortita, (◇) Magnetita, (Δ) Hematita y (‡) Halita.

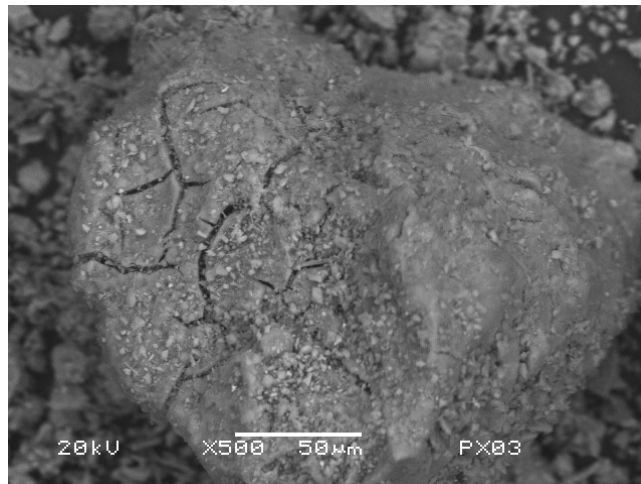
A)



B)

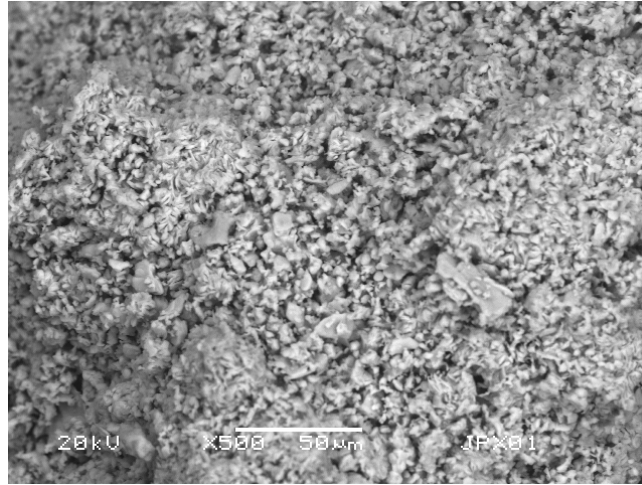


C)

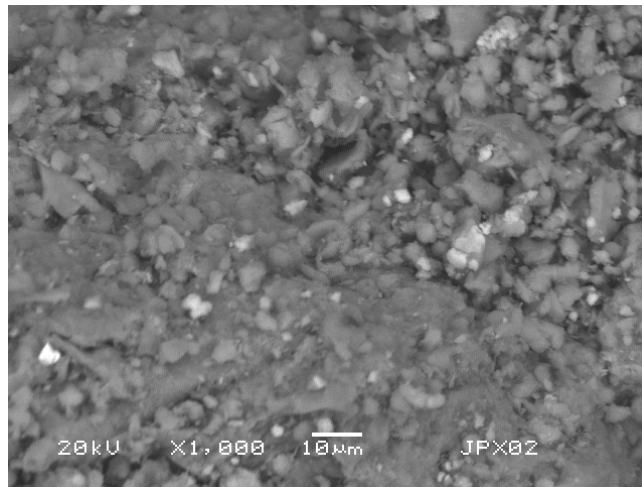


**Figura VI.5.** Micrografías de la muestra simulante de suelo marciano, NASA Mars-1 y de sus productos al ser tratada térmicamente. Descripción: A) Muestra sin tratamiento térmico, B) Muestra calentada hasta 600°C y C) Muestra calentada hasta 1000°C.

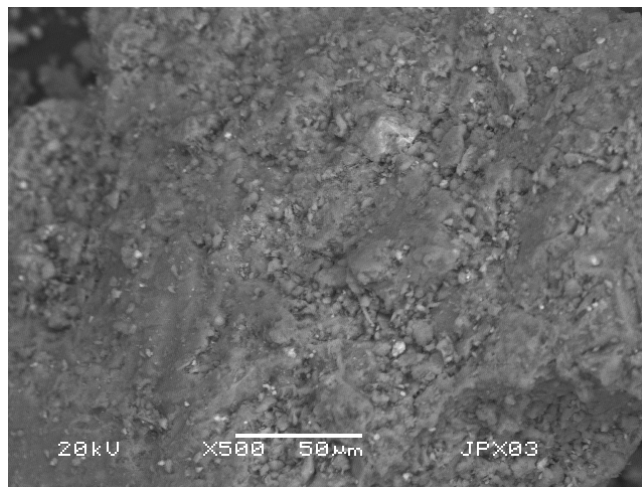
A)



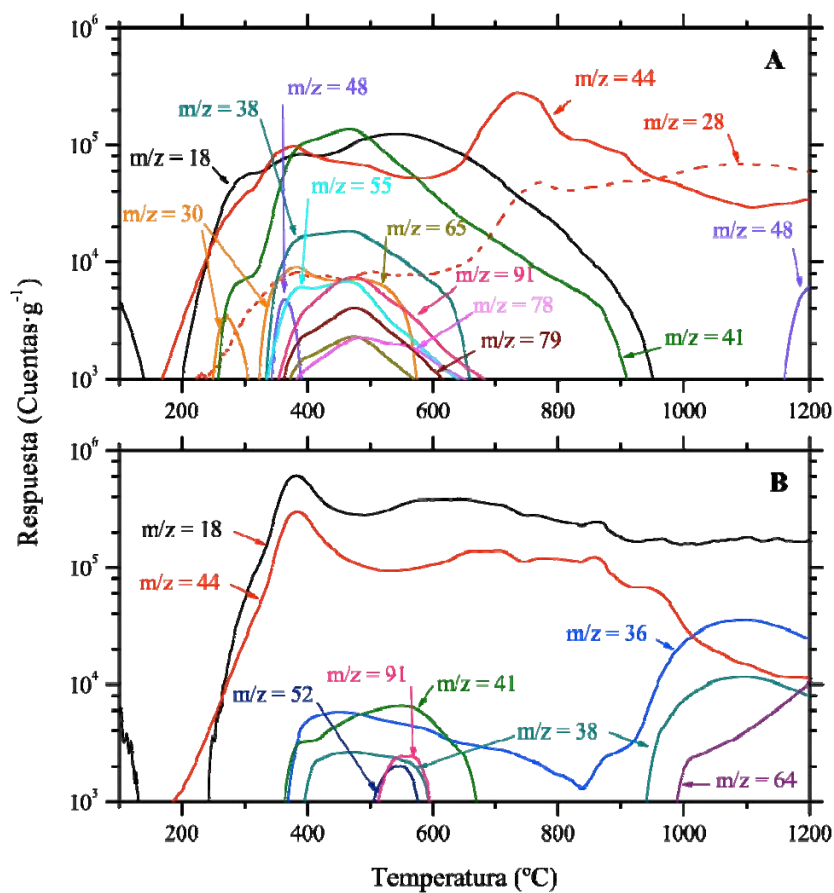
B)



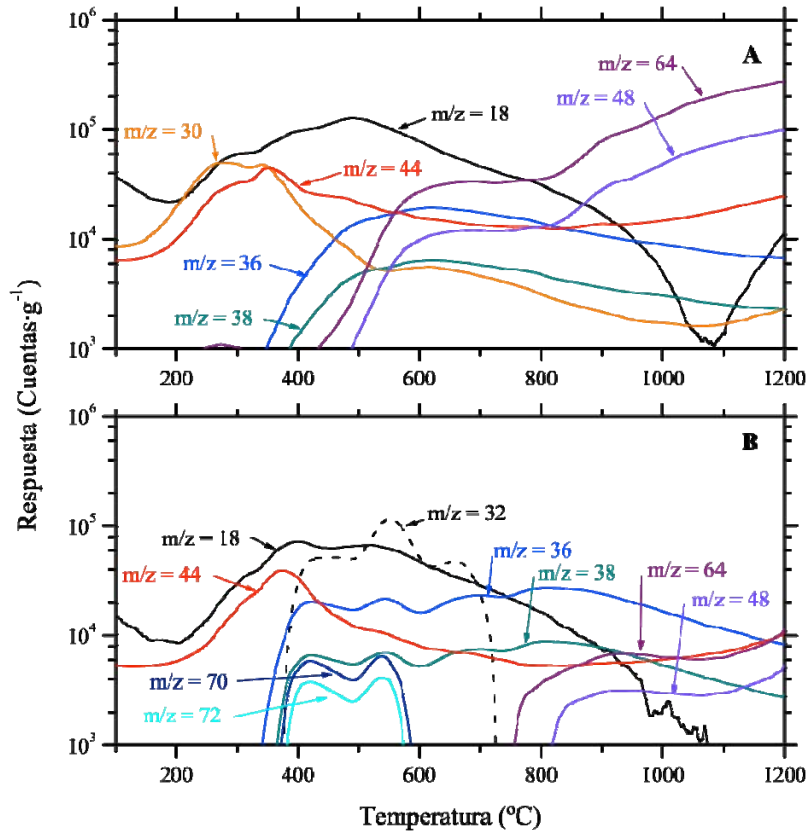
C)



**Figura VI.6.** Micrografías de la muestra del Valle de Panoche, California, Estados Unidos y de sus productos al ser tratada a térmicamente. Descripción: A) Muestra sin tratamiento térmico, B) Muestra calentada hasta 600°C y C) Muestra calentada hasta 800°C.

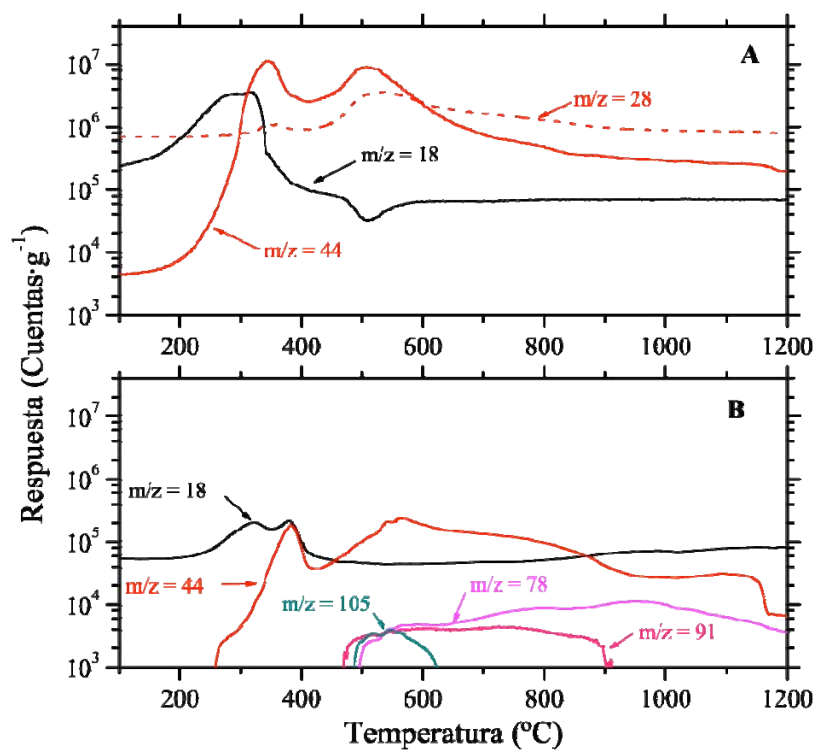


**Figura VI.7.** Termogramas del suelo de Otway Massif de la Antártica, donde se examinó el efecto de perclorato de sodio. A) Suelo sin oxidante. B) Suelo con 1% de perclorato de sodio.

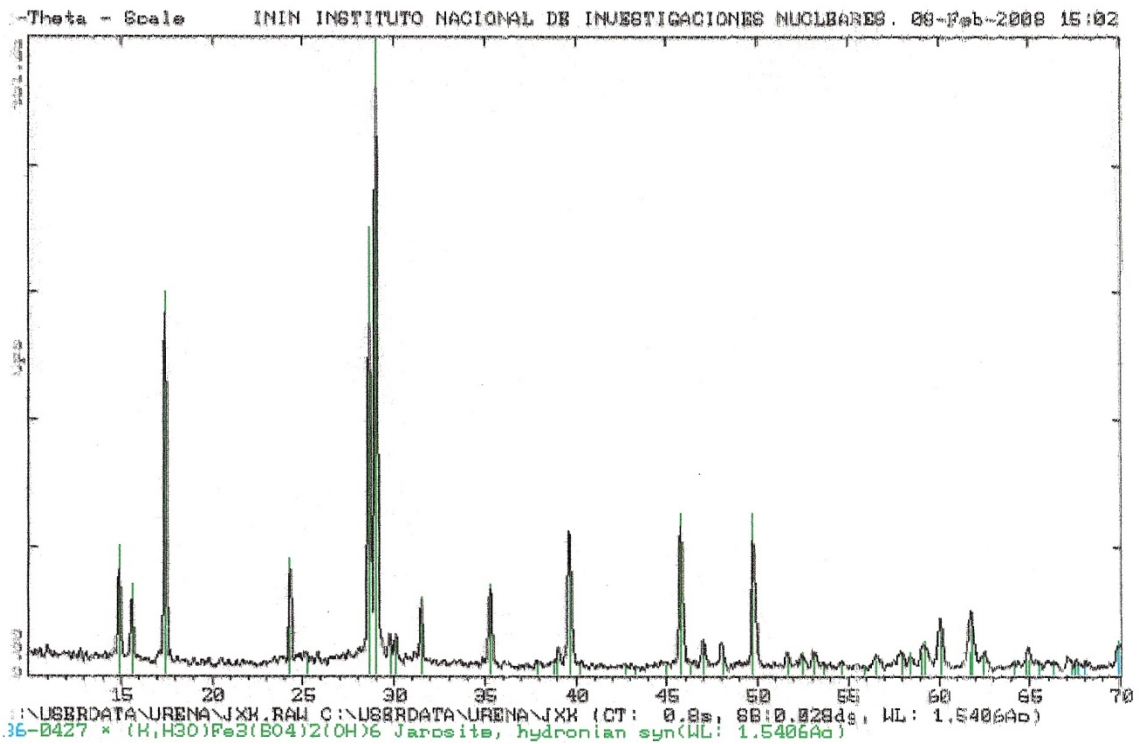


**Figura VI.8.** Termogramas del suelo del Desierto de Mojave, Estados Unidos, donde se examinó el efecto de perclorato de sodio. A) Suelo sin oxidante. B) Suelo con 1% de perclorato de sodio.

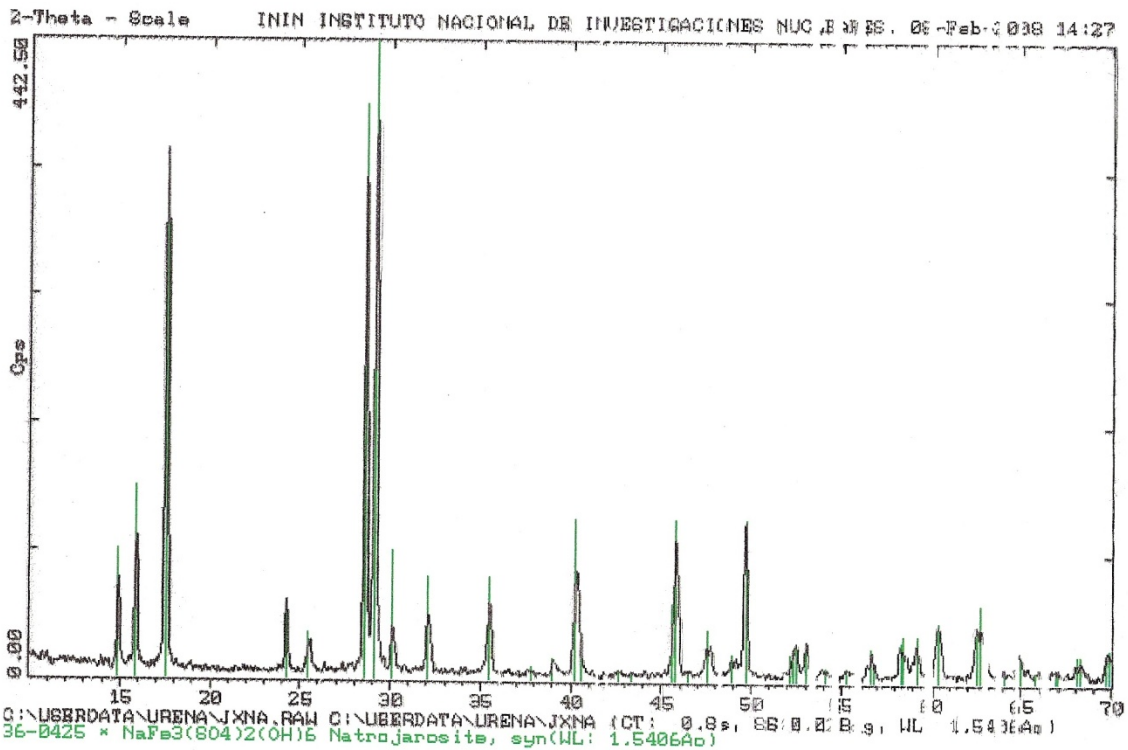




**Figura VI.9.** Experimento de reducción de la muestra de ácido mellítico ( $C_{12}H_6O_{12}$ ), con la finalidad de determinar el efecto oxidante de la muestra en presencia de un reductor. A) Muestra analizada en atmósfera de Helio y B) muestra analizada en atmósfera de Hidrógeno.



**Figura VI.10.** Difracción de rayos X de polvos de la muestra de jarosita sintética,  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ .



**Figura VI.11.** Difracción de rayos X de polvos de la muestra de natrojarosita sintética,  $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ .

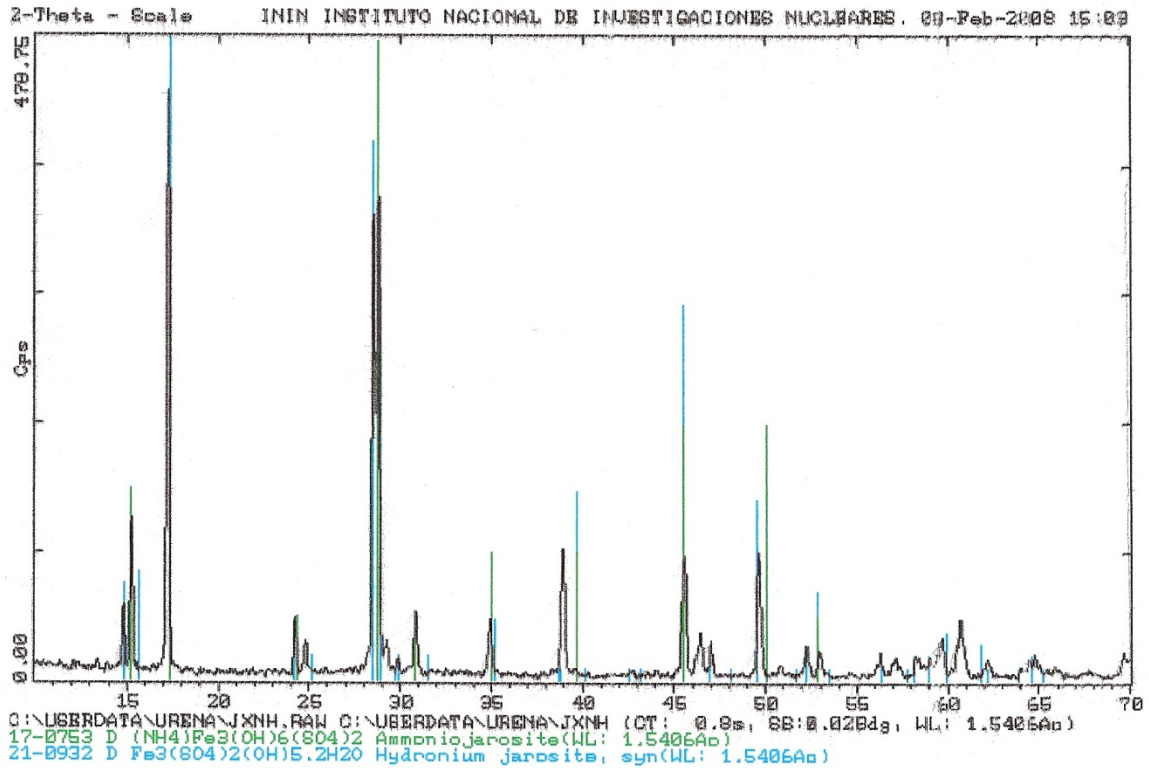


Figura VI.12. Difracción de rayos X de polvos de la muestra de amoniojarosita sintética,  $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ .

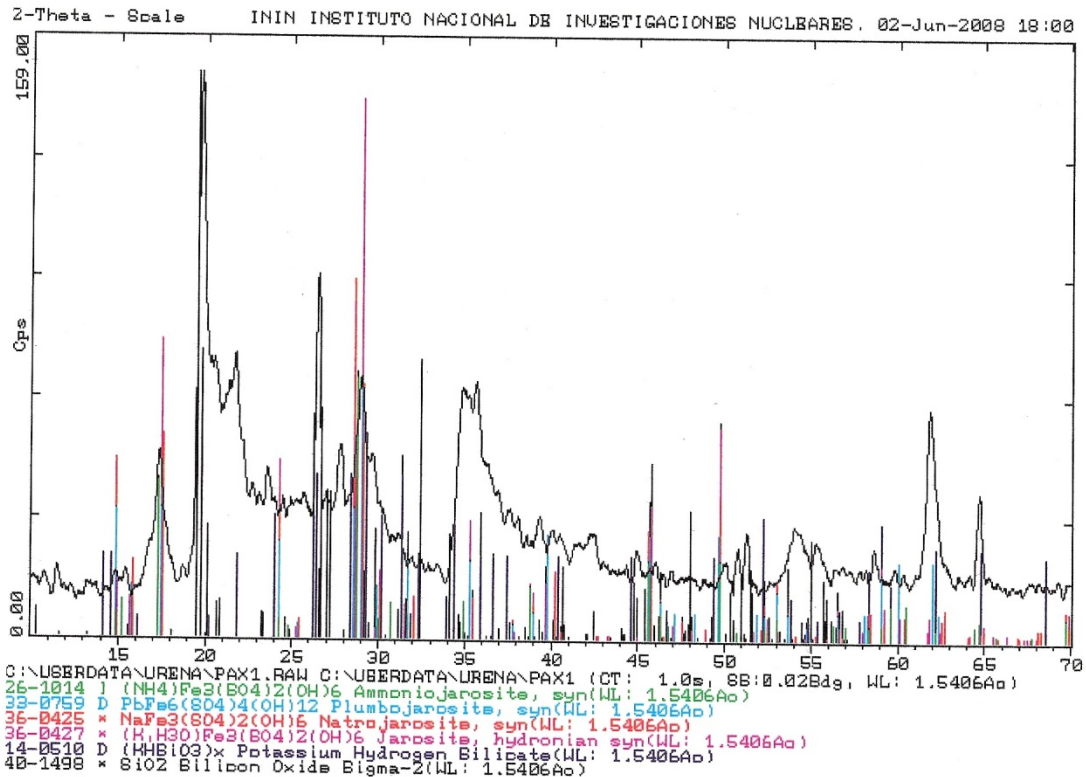
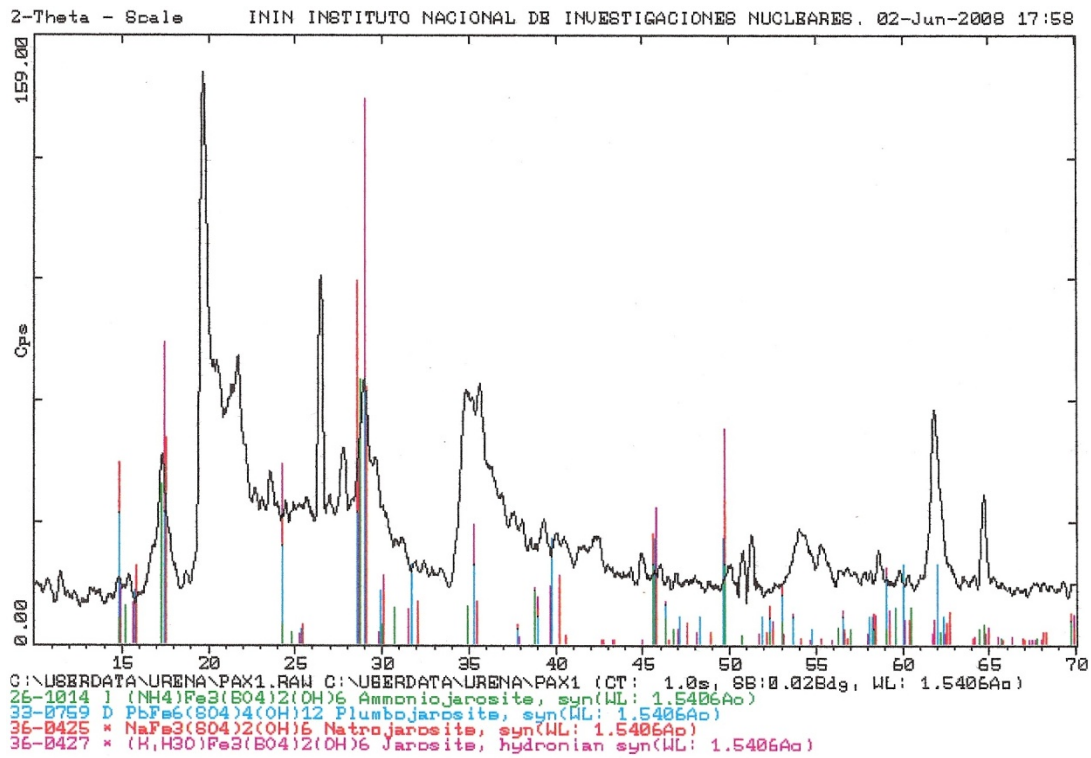
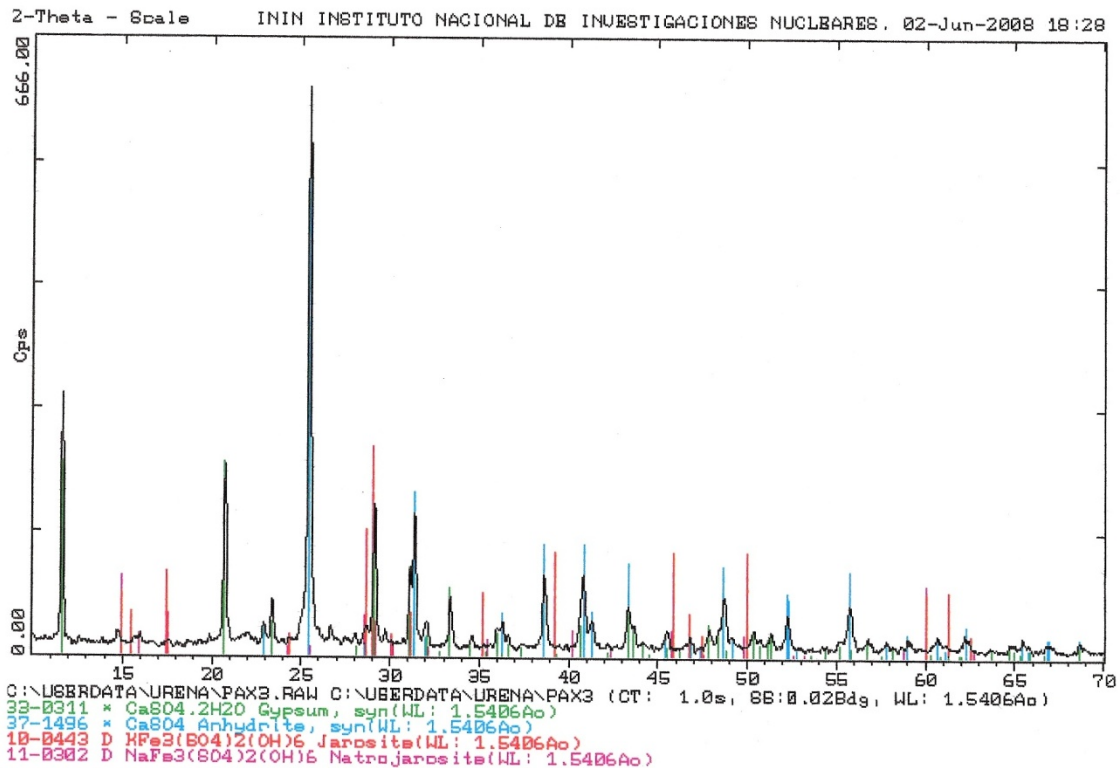


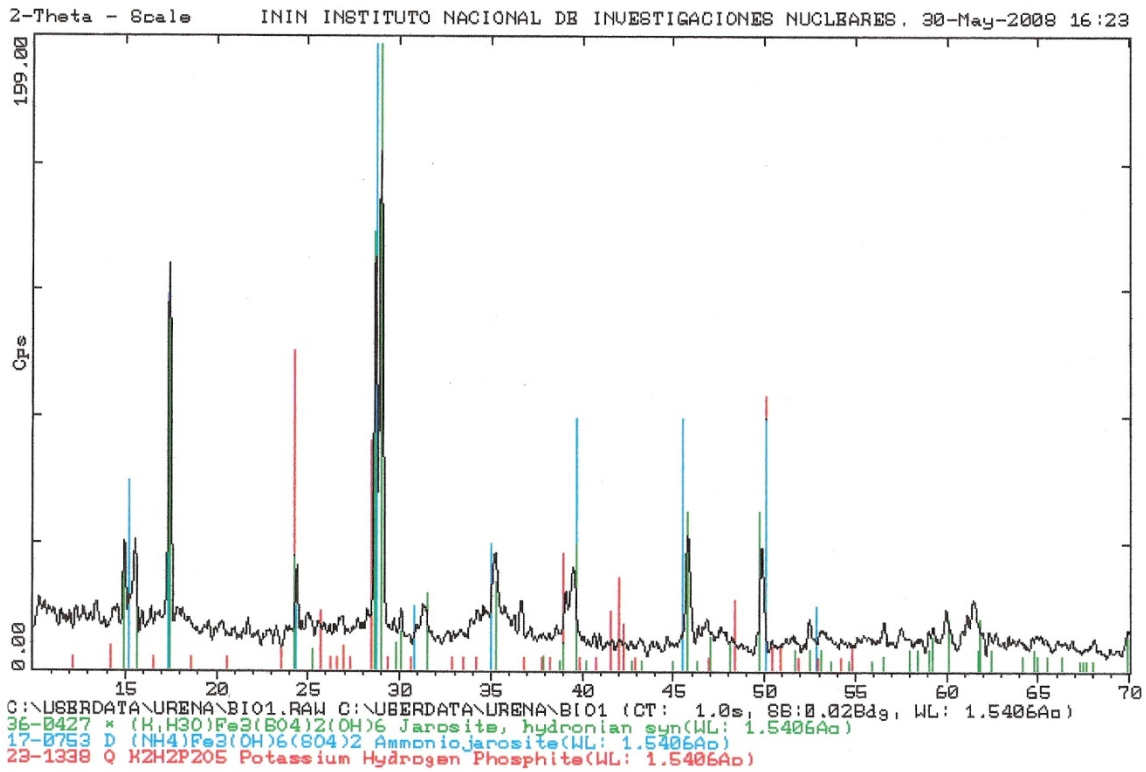
Figura VI.13. Difracción de rayos X de polvos de la muestra de la roca madre donde se origina el Río Tinto, España. Parte A (Composición primaria)



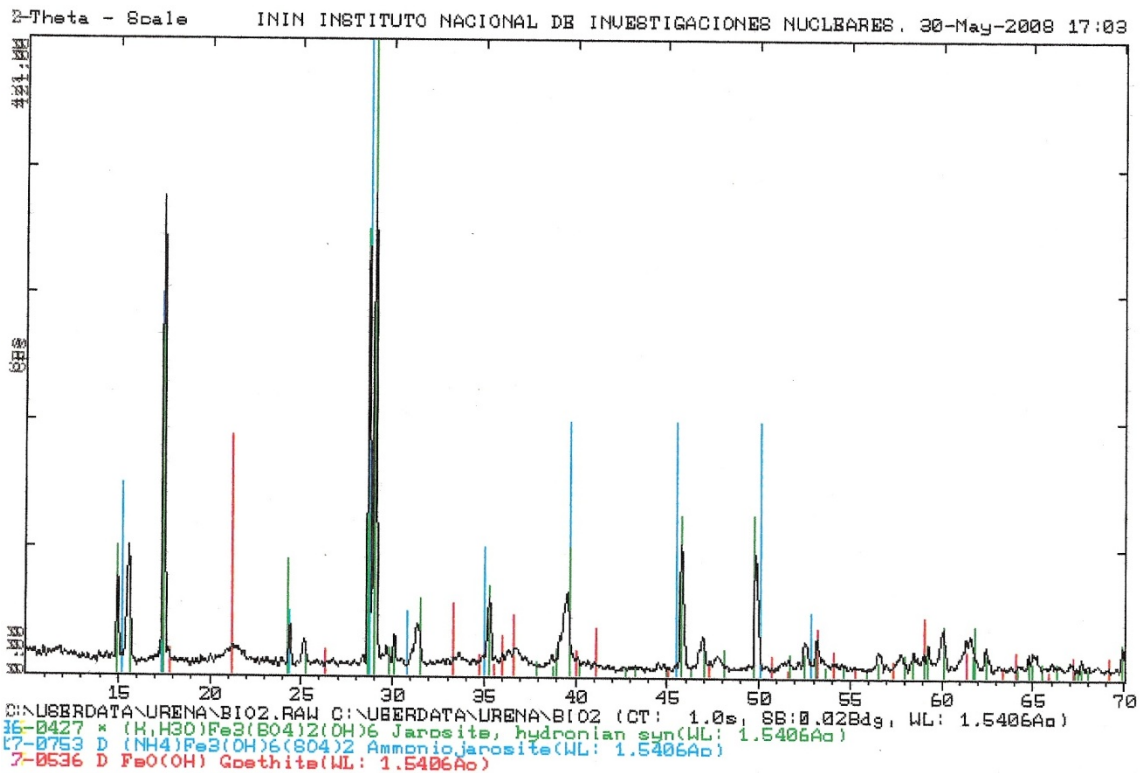
**Figura VI.14.** Difracción de rayos X de polvos de la muestra de la roca madre donde se origina el Río Tinto, España. Parte B (composición debida a jarositas)



**Figura VI.15.** Difracción de rayos X de polvos de la muestra del valle de Panoche, California, Estados Unidos.



**Figura VI.16.** Difracción de rayos X de polvos de la muestra de jarosita biológicamente 1 sintetizada de microorganismos aislados del Río Tinto, España.



**Figura VI.17.** Difracción de rayos X de polvos de la muestra de jarosita biológicamente sintetizada 2 en laboratorio a partir de microorganismos aislados del Río Tinto, España.

**VII. REFERENCIAS**

- Albee, A.L. MARS 2000. *Annual Review Of Earth And Planetary Sciences*, 2000, vol. 28, 281-304.
- Allen, C.C., Morris, R.V., Lindstrom, D.J. Lindstrom, M.M. y Lockwood, J.P. JSC Mars-1-Martian regolith simulant. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts* (1997) vol. 28 pp. 27.
- Allen, C.C., Jager, K.M., Morris, R.V., Lindstrom, D.J., Lindstrom, M.M. y Lockwood J.P. Martian soil stimulant available for scientific, educational study. (1998) *EOS*, 79(405), 408-409.
- Amaral Zettler, L.A., Gómez F., Zettler, E., Keenan, B.G., Amils, R., y Sogin, M.L. Eukaryotic diversity in Spain's River of fire, *Nature* (2002) vol. 417, pp. 137.
- Anderson, D.M., Biemann, K., Orgel, L.E., Oro, J., Owen, T., Shulman, G.P., Toulmin III, P. y Urey, H.C. Mass spectrometric analysis of organic compounds, water and volatile constituents in the atmosphere and surface of Mars: The Viking Mars lander. *Icarus* (1972) vol. 16 (1) pp. 111-138.
- Aouad, A. Bilali, L., Benchanâa, M y Mokhlisse, A. Kinetic Aspect of Thermal Decomposition of Natural Phosphate and its Kerogen. Influence of heating rate and mineral matter. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2002) vol. 67 (3) pp. 733-743.
- Arvidson, R.E., Guinness, E.A., Dale-Bannister, M.A., Adams, J., Smith, M., Christensen, P.R. y Singer, R.B. Nature and distribution of surficial deposits in Chryse Planitia and vicinity, Mars. *Journal of Geophysical Research* (1989) vol. 94 (B2).
- Arvidson, R.E., Ruff, S.W., Morris, R.V., Ming, D.W., Crumpler, L.S., Yen, A.S., Squyres, S.W., Sullivan, R.J., Bell III, J.F., Cabrol, N.A., Clark, B.C., Farrand, W.H., Gellert, R., Greenberger, R., Grant, J.A., Guinness, E.A., Herkenhoff, K.E., Hurowitz, J.A., Johnson, J.R., Klingelhöfer, G., Lewis, K.W., Li, R., McCoy, T.J., Moersch, J., McSween, H.Y., Murchie, S.L., Schmidt, M., Schröder, C., Wang, A., Wiseman, S., Madsen, M.B., Goetz, W. y McLennan, S.M. Spirit Mars Rover Mission to the Columbia Hills, Gusev Crater: Mission overview and selected results from the Cumberland Ridge to Home Plate. *Journal of Geophysical Research* (2008) vol. 113 pp. E12S33.
- Atreya, S. Methane and related trace constituents: sources, sinks, implications for life, habitability. *Bulletin of the American Astronomical Society*. (2005) vol. 37 (3), pp. 669 Abst. 27.01.
- Atreya, S., Mahaffy P.R. y Wong, A.-S. Methane and related trace species on Mars: Origin, loss, implications for life, and habitability. *Planetary and Space Science* (2007) vol. 55 (3) pp. 358-369.
- Aubrey, A.D., Cleaves, H.J., Chalmers, J.H., Skelley, A.M., Mathies, R.A., Grunthaner, F.J., Ehrenfreund, P. y Bada, J.L. Sulfate minerals and organic compounds on Mars. *Geology* (2006) vol. 34 (5) pp. 357-360.
- Bada, J.L., Sephton, M.A., Ehrenfreund, P., Mathies, R.A., Skelley, A.M., Grunthaner, F.J., Zent, A.P., Quinn, R.C., Josset, J.L., Robert, F., Botta, O. y Glavin, D.P. New strategies to detect life on Mars. *Astronomy and Geophysics* (2005) vol. 46 (6) pp. 26-

27.

- Bada, J.L., Fergley Jr., B., Miller, S.L., Lazcano, A., Cleaves, H.J., Hazen, R.M. y Chalmers, J. Debating evidence for the origin of life on Earth. *Science* (2007) vol. 315 (5814) pp. 937.
- Baker, B.J., y Banfield, J.F. Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiology Ecology* (2003) vol. 44 (2) pp. 139-152.
- Ballou, E.V., Wood, P.C., Wydevan, T., Lehwlatt, M.E. y Mack R.E. Chemical interpretation of Viking Lander 1 life detection experiment. *Nature* (1978) vol. 271 pp. 644-645.
- Banin, A. y Margulies L. Simulation of Viking biology experiments suggests smectites not palagonites, as martian soil analogues. *Nature* (1983) vol. 305 pp. 523-525.
- Banin, A. The Enigma of the Martian Soil. *Science* (2005) vol. 309 (5736) pp. 888-890.
- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R.T., Iversen, E.R. y Banks, S.B. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology* (1997) vol. 32 (3) pp. 157-174.
- Bar-Nun, A., Bar-Nun, N., Bauer S.H. y Sagan C. et al. Shock synthesis of amino acids in simulated primitive environments. *Science* (1970) vol. 168 p. 470-473.
- Baron, D. y Palmer, C.D. Solubility of jarosite at 4–35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1996) vol. 60 (2) pp. 185-195.
- Barros, N. y Feijóo, S. A combined mass and energy balance to provide bioindicators of soil microbiological quality. *Biophysical Chemistry* (2003) vol. 104 (3) pp. 561-572.
- Barros, N., Salgado, J. y Feijóo, S. Calorimetry and soil. *Thermochimica Acta* (2007) vol. 458 (1-2) pp. 11-17.
- Barros, N., Feijóo, S., Salgado, J., Ramajo, B., García, R. J. y Hansen, L.D. The dry limit of microbial life in the Atacama desert revealed by calorimetric approaches. *Engineering in Life Sciences* (2008) vol. 8 (5) pp. 477-486.
- Beegle, L.W., Wilson, M.G., Abilleira, F., Jordan, J.F. y Wilson G.R. A Concept for NASA's Mars 2016 Astrobiology Field Laboratory. *Astrobiology* (2007) vol. 7 (4) pp. 545-577.
- Bell III, J.F., Morris, R.V. y Adams J.B. Thermally altered palagonitic tephra: A spectral and process analog to the soil and dust of Mars. *Journal of Geophysical Research-Planets* (1993) vol. 98 (E2) pp. 3373-3385.
- Benner, SA., Devine, K.G., Matveeva, L.N. y Powell, D.H. The missing organic molecules on Mars. *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2000) vol. 97 (6) pp. 2425-2430.
- Bibring J.P. "Comparative Planetology, Mars and Exobiology" Lectures in Astrobiology First Two CNRS Summer Schools Exobio'99 in *Propriano and Exobio'01 in La Colle-sur-Loup* (1999) pp. 353-382.
- Bibring, J.P. y Erard, S. The martian surface composition. *Space Science Reviews* (2001) vol. 96 (1) pp. 293-316.
- Bibring, J.P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., Forget, F., OMEGA team. Global Mineralogical and

- Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science* (2006) vol. 312 (5772) pp. 400-404.
- Biemann, K. Test results on the Viking gas chromatograph-mass spectrometer experiment. *Origins of Life* (1974) vol. 5 (3-4) pp. 417-430.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin III, P., Orgel, L.E., Nier, A.O., Anderson, D.M., Simmons, P.G., Flory, D., Diaz A.V., Rushneck, D.R. y Biller J.A. Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia region of Mars. *Science* (1976) vol. 194 pp. 72-76.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin III, P., Orgel, L.E., Nier A.O., Anderson, D.M., Simmons, P.G., Flory, D., Diaz A.V., Rushneck, D.R., Biller J.A. y Lafleur, A.L. The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research* (1977a) vol. 82 (28) pp. 4641-4658.
- Biemann, K., Owen, T.C., Oro, J., Toulmin, P., Orgel, L.A., Nier, a.O., Anderson, D.M., Simmonds, P.G., Flory, D., Díaz, A.V., Rushneck, D.R., Biller, J.E., Howarth, D. y Lafleur, A. Results from the Molecular Analysis Experiment. *Bulletin of the American Astronomical Society* (1977b) vol. 9 pp. 446.
- Biemann, K. y Lavoie, J.M. Jr. Some final conclusions and supporting experiments related to the search for organics on the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research* (1979a) vol. 84 (B14) pp. 8385-8390.
- Biemann, K. The implications and limitations of the findings of the Viking Organic Analysis Experiment. *Journal of Molecular Evolution* (1979) vol. 14 (1) pp. 65-70.
- Blackburn, T.R., Holland, H.D. y Ceasar G.P. Viking gas exchange reaction: simulation on UV-irradiated manganese dioxide substrate. *Journal of Geophysical Research* (1979b) vol. 84 pp. 8391-8394.
- Blazsó, M. y Jakab, E. Effect of metals, metal oxides, and carboxylates on the thermal decomposition processes of poly (vinyl chloride). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (1999) vol. 49 (1-2) pp. 125-143.
- Blazsó, M. In situ modification of pyrolysis products of macromolecules in an analytical pyrolyser. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2005) vol. 74 (1-2) pp. 344-352.
- Böhlke, J.K., Ericksen, G.E. y Revesz, K. Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, USA. *Chemical Geology* (1997) vol. 136 (1-2) pp. 135-152.
- Boldyrev, V.V. Reactivity of solids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (1993) vol. 40 (3) pp. 1041-1062.
- Bond, B.D. y Jacobs, P.W.M. The thermal decomposition of sodium nitrate. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic* (1966) pp. 1265-1268.
- Botta, O. y Bada, J.L. Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics* (2002) vol. 23 (5) pp. 411-467.
- Bouvier, A., Blichert-Toft, J., Vervoort, J.D. y Albarède, F. The age of SNC meteorites and the antiquity of the Martian surface, *Earth and Planetary Science Letters*, 2005 vol. 240 (2) pp. 221-233.
- Boynton, W.V., Bailey, S.H., Hamara, D.K., Williams, M.S., Bode, R.C., Fitzgibbon, M.R., Ko, W.J., Ward, M.G., Sridhar, K.R., Blanchard, J.A., Lorenz, R.D., May, R.D.,



- Paige, D.A., Pathare, A.V., Kring, D.A., Leshin, L.A., Ming, D.W., Zent, A.P., Golden, D.C., Kerry, K.E., Vern Lauer Jr., H. y Quinn, R.C. Thermal and Evolved Gas Analyzer: Part of the Mars Volatile and Climate Surveyor integrated payload. *Journal of Geophysical Research-Planets* (2001) vol. 106 (E8) pp. 17683-17683.
- Boynton, W.V., Ming, D.W., Kounaves, S.P. P., Young, S.M.M., Arvidson, R.E., Hecht, M.H., Hoffman, J., Niles, P.B., Hamara, D.K., Quinn, R.C., Smith, P.H., Sutter, B., Catling D.C., y Morris V.R. Evidence for calcium carbonate at the Mars Phoenix landing site. *Science* (2009) vol. 325 (5936) pp. 61-64.
- Bozzano, G., Dente, M., Faravelli T. y Ranzi, E. Fouling phenomena in pyrolysis and combustion processes. *Applied Thermal Engineering* (2002) vol. 22 (8) pp. 919-927.
- Brack, A. Life on Mars: a clue to life on Earth?. *Chemistry & Biology* (1997) vol. 4 (1) pp. 9-12.
- Bridges J.C., Catling, D.C., Saxton, J.M., Swindle, T.D., Lyon, I.C. y Grady, M.M. Alteration assemblages in Martian meteorites: Implications for near-surface processes. *Space Science Reviews* (2001) vol. 96 (1) pp. 365-392.
- Brierley, C.L. y Le Roux, N.W. Bacterial leaching. *Critical Reviews in Microbiology* (1978) vol. 6 (3) pp. 207-262.
- Brinton, K.L.F., Engrand, C., Glavin, D.P., Bada, J.L. y Maurette, M. A Search for Extraterrestrial Amino Acids in Carbonaceous Antarctic Micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* (1998) vol. 28 pp. 413-424
- Brown M.E., (Ed.) Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 1. Cap. 1 Definitions, nomenclature, terms and literature. (2003) segunda edición, Elsevier Science B.V. pp 1-73.
- Buch, A., Sternberg, R., Meunier, D., Rodier, C., Laurent, C., Raulin, F. y Vidal-Madjar, C. Solvent extraction of organic molecules of exobiological interest for in situ analysis of the martian soil. *Journal of Chromatography A* (2003) vol. 999 (1-2) pp. 165-174.
- Bullock M.A., Stoker, C.R., McKay, C.P. y Zent, A.P. A coupled soil-atmosphere model of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Mars. *Icarus* (1994) vol. 107 (1) pp. 142-154.
- Burns, R.G. Does feroxyhyte occur on the surface of Mars. *Nature* (1980) vol. 285 pp. 647.
- Byrne, S., Dundas, C.M., Kennedy, M.R., Mellon, M.T., McEwen, A.S., Cull, S.C., Daubar, I.J., Shean, D.E., Seelos, K.D., Murchie, S.L., Cantor, B.A., Arvidson, R.E., Edgett, K.S., Reufer, A, Thomas, N., Harrison, T.N., Posiolova, L.V. y Seelos, F.P. Distribution of Mid-Latitude Ground Ice on Mars from New Impact Craters. *Science* (2009) vol. 325 pp. 1674-1676.
- Cabane, M., Coll, P., Rodier, C., Israel, G., Raulin, F., Sternberg, R., Niemann, H., Mahaffy, P.R., Jambon, A. y Rannou, P. In situ inorganic and organic analysis (Pyr/CD-GC/MS) of the Martian soil, on the Mars 2005 mission. *Planetary and Space Science* (2001) vol. 49 (5) pp. 523-531.
- Cabane, M., Coll, P., Szopa, C., Israël, G., Raulin, F., Sternberg, R., Mahaffy, P.R., Person, A., Rodier, C., Navarro-Gonzalez, R., Niemann, H., Harpold, D. y Brinckerhoff, W. 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* (2004) vol. 33 (12) pp. 2240-2245.

- Cameron, R.E. (1971) Antarctic soil microbiology and ecological investigations. In Research in the Antarctic, edited by L.O. Quam and H.D. Porter, American Association for the Advancement of Science, Washington DC, pp 137–189.
- Carpenter, P., Sebillé, L., Boles, W., Chadwell, M. y Schwarz, L. JSC Mars-1 Martian Soil Simulant: Melting Experiments and Electron Microprobe Studies. *Microscopy and Microanalysis* (2003) vol. 9 (S02) pp. 30-31.
- Carr, M.H. y Wänke, H. Earth and Mars: Water inventories as clues to accretional histories. *Icarus* (1992) vol. 98 (1) pp. 61-71.
- Catling, D.C. A chemical model for evaporites on early Mars: Possible sedimentary tracers of the early climate and implications for exploration. *Journal of Geophysical Research* (1999) vol. 104 pp. 16453-16469
- Chevrier, V. y Mathé P.E. Mineralogy and evolution of the surface of Mars: A review. *Planetary and Space Science* (2007) vol. 55 pp. 289-314.
- Christensen, P.R., Bandfield, J.L., Clark, R.N., Edgett, K.S., Hamilton, V.E., Hoefen, T., Kieffer, H.H., Kuzmin, R.O., Lane, M.D., Malin, M.C., Morris. V.R., Pearl, J.C., Pearson, R., Roush, T.L., Rfuu, T.L. y Smith D.M. Detection of crystalline hematite mineralization on Mars by the Thermal Emission Spectrometer- Evidence for near-surface water. *Journal of Geophysical Research* (2000) vol. 105 (E4) pp. 9623–9642.
- Chun, S.F.S., Pang, K.D., Cutts, J.A. y Ajello, J.M. Photocatalytic oxidation of organic compounds on Mars. *Nature* (1978) vol. 274 pp. 875-876.
- Clark, B.C. y Van Hart, D.C. The salts of Mars. *Icarus* (1981) vol. 45 (2) pp. 370-378.
- Clarke, J.D.A. Antiquity of aridity in the Chilean Atacama Desert. *Geomorphology* (2006) vol. 73 (1-2) pp. 101-114.
- Cowan, D.A. y Tow, L.A. Endangered Antarctic Environments. *Annual Reviews* (2004) vol. 58 pp. 649-690.
- Cronin, J.R. y Pizzarello, S. Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science* (1997) vol. 275 (5302) pp. 951-955.
- Daoud, J. y Karamanev, D. Formation of jarosite during Fe<sup>2+</sup> oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering* (2006) vol. 19 (9) pp. 960-967.
- Davis, W.L., McKay, C.P. y Hynes, S.F. Remote sensing for organics on Mars. *Advances in Space Research* (1999) vol. 24 (4) pp. 489-496.
- DeLapp R.C. y LeBoeuf, E.J. Thermal analysis of whole soils and sediment. *Journal of Environmental Quality* (2004a) vol. 33 (1) pp. 330-337.
- DeLapp R.C., LeBoeuf, E.J. y Bell, K.D. Thermodynamic properties of several soil- and sediment-derived natural organic materials. *Chemosphere* (2004b) vol. 54 (4) pp. 527-539.
- Desborough, G.A., Smith, K.S., Lowers, H.A., Swayze, G.A., Hammarstrim, J.M., Diehl, S.F., Lienz, R.W y Driscoll, R.R. Mineralogical and chemical characteristics of some natural jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2010) vol. 74 pp. 1041-1056.
- Douglas, S. Microbial biosignatures in evaporite deposits: Evidence from Death Valley, California. *Planetary and Space Science* (2004) vol. 52 (1-3) pp. 223-227.
- Downs R. T. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. *Program and Abstracts of the 19th*

- General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan.* (2006) 003-13.
- Drouet, C. y Navrotsky, A. Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H<sub>3</sub>O jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2003) vol. 67 (11) pp. 2063-2076.
- Economou, T. Chemical analyses of martian soil and rocks obtained by the Pathfinder Alpha Proton X-ray spectrometer. *Radiation Physics and Chemistry* (2001) vol. 61 (3-6) pp. 191-197.
- Elomaa, M., Kaljurand, M., Koel, M. y Kudrjashova, M. Chemometrics on thermochromatography of inorganic salts: decomposition of thermochromatograms to chromatograms and thermograms using EFA and peak shape constraints. *Thermochimica Acta* (1999) vol. 336 (1-2) pp. 73-83.
- Encrenaz, T., Bézard, B., Greathouse, T.K., Richter, M.J., Lacy, J.H., Atreya, S.K., Wong, A.S., Lebonnois, S., Lefevre, F. y Forget, F. Hydrogen peroxide on Mars: evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus* (2004) vol. 170 (2) pp. 424-429.
- Evans-Nguyen, T., Becker, L., Doroshenko, V. y Cotter, R.J. Development of a low power, high mass range mass spectrometer for Mars surface analysis. *International Journal of Mass Spectrometry* (2008) vol. 278 pp. 170-177.
- Ewing, S.A., Sutter, B., Owen, J., Nishiizumi, K., Sharp, W., Cliff, S.S., Perry, K., Dietrich, W., McKay, C.P. y Amundson, R.A. threshold in soil formation at Earth's arid-hyperarid transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2006) vol. 70 (21) pp. 5293-5322.
- Farr, T.G. Terrestrial analogs to Mars: The NRC community decadal report. *Planetary and Space Science* (2004) vol. 52 (1-3) pp. 3-10.
- Faure, P., Jeanneau, L. y Lannuzel, F. Analysis of organic matter by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry in the presence of Na-smectite: When clay minerals lead to identical molecular signature. *Organic Geochemistry* (2006) vol. 37 (12) pp. 1900-1912.
- Faure, P., Schlepp, L., Mansuy-Huault, L., Elie, M., Jardé, E. y Pelletier, M. Aromatization of organic matter induced by the presence of clays during flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PyGC-MS): A major analytical artifact. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2006) vol. 75 (1) pp. 1-10.
- Fernández-Remolar, D., Gómez-Elvira, J., Gómez, F., Sebastian, E., Martin, J., Manfredi, J.A., Torres, J., González Kesler, C. y Amils, R. The Tinto River, an extreme acidic environment under control of iron, as an analog of the Terra Meridiani hematite site of Mars. *Planetary and Space Science* (2004) vol. 52 (1-3) pp. 239-248.
- Fernández-Remolar, D.C., Morris, R.V., Gruener, J.E., Amils, R. y Knoll, A.H. The Río Tinto Basin, Spain: mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters* (2005) vol. 240 (1) pp. 149-167.
- Fernández-Remolar, D.C., Rodríguez, N., Gómez, F. y Amils, R. Geological record of an acidic environment driven by iron hydrochemistry: the Tinto River system. *Journal of Geophysical Research-Planets* (2003) vol. 108 (E7) pp. 5080.

- Ferris, F.G., Hallbeck, L., Kennedy, C.B. y Pedersen, K. Geochemistry of acidic Rio Tinto headwaters and role of bacteria in solid phase metal partitioning. *Chemical Geology* (2004) vol. 212 (3-4) pp. 291-300.
- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B. y Kellogg, D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2002) vol. 62 (2) pp. 331-349.
- Flynn, G.J. y McKay, C.P. An assessment of the meteoritic contribution to the Martian soil, *Journal of Geophysical Research* (1990) vol. 95 (B9). pp. 14497- 14509.
- Flynn, G.J. The delivery of organic matter from asteroids and comets to the early surface of Mars. *Earth, Moon, and Planets* (1995) vol. 71 (3) pp. 469-474.
- Formisano, V., Atreya, S.K, Encrenaz, T., Ignatiev, N. y Giuranna, M. Detection of methane in the atmosphere of Mars. *Science* (2004) vol. 306 (5702) pp. 1758-1761.
- Forray, F.L., Navrotsky, A. y Drouet, C. Jarosite stability on Mars. *Second Conference on Early Mars: Geologic, Hydrologic, and Climatic Evolution and the Implications for Life* (2004) pp. 8009.
- Forray, F.L., Drouet, C. y Navrotsky, A. Thermochemistry of yavapaiite  $KFe(SO_4)_2$ : Formation and decomposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2005) vol. 69 (8) pp. 2133-2140
- Frost, R.L., Weier, M.L. y Martens, W.N. Thermal decomposition of jarosites of potassium, sodium and lead. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2005) vol. 82 (1) pp. 115-118.
- Frost, R.L., Wain, D., Martens, W.N., Locke, A.C., Martinez, -Frias, J. y Rull, F. Thermal decomposition and X-ray diffraction of sulphate efflorescent minerals from El Jaroso Ravine, Sierra Almagrera, Spain. *Thermochimica Acta* (2007) vol. 460 pp. 9-14.
- Frost, R.L., Wills, R.A., Klopogge, J.T. y Martens, W.N. Thermal decomposition of hydronium jarosite  $(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2006a) vol. 83 (1) pp. 213-218.
- Frost, R.L., Wills, R.A., Klopogge, J.T. y Martens, W.N. Thermal decomposition of ammonium jarosite  $(NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2006b) vol. 84 (2) pp. 489-496.
- Gellings, P.J. y Bouwmeester, H.J.M. Solid state aspects of oxidation catalysis. *Catalysis Today* (2000) vol. 58 (1) pp. 1-53.
- Giraud, A. Application of pyrolysis and gas chromatography to geochemical characterization of kerogen in sedimentary rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* (1970) vol. 54 pp. 439-451.
- Glavin, D.P., Bada, J.L., Brinton, K. y McDonald, G.D. Amino acids in the Martian meteorite Nakhla. *Proceedings of the National Academy of Sciences* (1999) vol. 96 pp. 8835-8838.
- Glavin, D.P., Schubert, M., Botta, O., Kminek, G. y Bada, J.L. Detecting pyrolysis products from bacteria on Mars. *Earth and Planetary Science Letters* (2001) vol. 185 (1-2) pp. 1-5.
- Gooding, J.L. Chemical weathering on Mars. *Icarus* (1978) vol. 33 pp. 483-513.

- Gooding, J.L. Soil mineralogy and chemistry on Mars: Possible clues from salts and clays in SNC meteorites. *Icarus* (1992) vol. 99 (1) pp. 28-41.
- Gotor, F.J., Macias, M., Ortega, A. y Criado, J.M. Comparative study of the kinetics of the thermal decomposition of synthetic and natural siderite samples. *Physics and Chemistry of Minerals* (2000) vol. 27 (7) pp. 495-503.
- Graf, J., Thorpe, T.E., Plaut, J. y Blaney, D. 12 Focusing on the red planet... Mars exploration update. *Space Exploration* (2008), pp. 150-161.
- Greenwood, J.P. Riciputi, L.R., McSween H.Y. Jr., y Taylor L.A. Modified sulfur isotopic compositions of sulfides in the nakhlites and Chassigny. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2000) vol. 64 pp. 1121-1131.
- Greenwood, J.P., Blake, R.E. y Coath, C.D. Ion microprobe measurements of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios of phosphate minerals in the Martian meteorites ALH84001 and Los Angeles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2003) vol. 67 (12) pp. 2289-2298.
- Hao, C., Shepson, P.B., Drummond, J.W. y Muthuramu, K. Gas chromatographic detector for selective and sensitive detection of atmospheric organic nitrates. *Analytical Chemistry* (1994) vol. 66 (21) pp. 3737-3743.
- Harada, K. y Fox, S.W. Thermal synthesis of natural amino-acids from a postulated primitive terrestrial atmosphere. *Nature* (1964) vol. 210 pp. 335-336.
- Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.S. y De Leeuw, J.W. Curie-point pyrolysis of sodium salts of functionalized fatty acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (1995) vol. 34 (2) pp. 191-217.
- Hauber, E. y Neukum, G. Mars: simply red?. *Astronomy and Geophysics* (2006) vol. 47 (2) pp. 16-24.
- Head III, J.W., Hiesinger, H., Ivanov, M.A., Kreslavsky, M.A., Pratt, S. y Thomson, B.J. Possible ancient oceans on Mars: evidence from Mars Orbiter Laser Altimeter data. *Science* (1999) vol. 286 (5447) pp. 2134-2137.
- Hecht, M.H., Kounaves, S.P., Quinn, R.C., West, S.J., Young, S.M.M., Ming, D.W., Catling, D.C., Clark, B.C., Boynton, W.V., Hoffman, J., DeFlores, L.P., Gospodinova, K., Kapit, J. y Smith, P.H. Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site. *Science* (2009) vol. 325 (5936) pp. 64-67.
- Heidbrink, J.L., Li, J., Pan, W.P., Gooding, J.L., Aubuchon, S., Foreman, J. y Lundgren, C.J. Distinction of nontronite from palagonite by thermal analysis and evolved-gas analysis: Application to Mars surface exploration. *Thermochimica Acta* (1996) vol. 284 (1) pp. 241-251.
- Hoffman, J.H., Chaney, R.C. y Hammack, H. Phoenix Mars Mission-The Thermal Evolved Gas Analyzer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* (2008) vol. 19 (10) pp. 1377-1383.
- Höhne, G.W., Hemminger, W.F. y Flammersheim. (eds.) Differential Scanning Calorimetry, Springer, Alemania 2ª edición (2003) pp. 9-65
- Horowitz, N.H., Hubbard, J.S. y Hobby, G.L. The carbon-assimilation experiment: the Viking Mars lander. *Icarus* (1972) vol. 16 (1) pp. 147-152.
- Horowitz, N.H., Hobby, G.L. y Hubbard, J.S. jr. Viking on Mars-The carbon assimilation experiments. *Journal of Geophysical Research* (1977) vol. 82 pp. 4659-4662.

- Huguenin, R.L., Miller, K.J. y Harwood, W.S. Frost-weathering on Mars: Experimental evidence for peroxide formation. *Journal of Molecular Evolution* (1979) vol. 14 (1) pp. 103-132.
- Hunten, D.M. Possible oxidant sources in the atmosphere and surface of Mars. *Journal of Molecular Evolution* (1979) vol. 14 (1) pp. 71-78.
- Iñiguez P. J.E., Evaluación de técnicas pirolíticas en la detección de biomarcadores orgánicos en análogos marcianos, *Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, UNAM* (2006).
- Iñiguez, E., Navarro-Gonzalez, R., De la Rosa, J., Ureña-Núñez, F., Coll, P., Raulin, F. y McKay, C.P. On the oxidation ability of the NASA Mars-1 soil simulant during the thermal volatilization step: Implications for the search of organics on Mars. *Geophysical Research Letters* (2009) 36, L21205.
- Jackson, M. L., y P. Barak (Eds.) (2005), Thermal analysis of soil minerals, in *Soil Chemical Analysis: Advanced Course—A Manual of Methods Useful for Instruction and Research in Soil Chemistry, Physical Chemistry of Soils, Soil Fertility, and Soil Genesis*, cap. 6, pp. 286–324 Parallel, Univ. of Wis. Madison Libr., Madison.
- Kang, Y.M. y Wan B.Z. Pretreatment effect of gold/iron/zeolite-Y on carbon monoxide oxidation. *Catalysis Today* (1995) vol. 26 (1) pp. 59-69.
- Kasting, J.F. Bolide impacts and the oxidation state of carbon in the Earth's early atmosphere. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* (1990) vol. 20 (3) pp. 199-231.
- Kerr, R.A. Planetary science: Rainbow of Martian Minerals Paints Picture of Degradation. *Science* (2004) vol. 305 (5685) pp. 770-771.
- Kerr, R.A. Breakthrough of the year: On Mars, a Second Chance for Life. *Science* (2004). vol. 306 (5704) pp. 2010-2012.
- Kieffer, H.H., Jakosky, B.M. y Snyder, C.W. The planet Mars-From antiquity to the present. *Mars* (1992) vol. 328 (6126) pp. 1-33.
- Kissel, J. y Krueger, F.R. Organic dust in comet Halley. *Nature* (1987) vol. 328 pp. 117-117.
- Klein, H.P., Lederberg, J. y Rich, A. Biological experiments: the Viking Mars lander. *Icarus* (1972) vol. 16 (1) pp. 139-146.
- Klein, H.P., Lederger, J., Rich, A., Horowitz, N.H., Oyama, V.I. y Levin G.V. The Viking Mission search for life on Mars. *Nature* (1976a) vol. 262 pp. 24-27
- Klein, H.P., Horowitz, N.H., Levin, G.L., Oyama, V.I., Lederberg, J., Rich A., Hubbard, J.S., Hobby, G.L., Straat, P.A., Berdahl, B.J., Carle, G.C., Brown F.S. y Johnson, R.D. The Viking Biological Investigation: Preliminary Results. *Science* (1976b) vol. 194 pp. 99-105.
- Klein, H.P. The Viking biological investigation- General aspects. *Journal of geophysical research* (1977) vol. 82 pp. 4677-4680.
- Klein, H.P. Simulation of the Viking biology experiments: An overview. *Journal of Molecular Evolution* (1979) vol. 14 (1) pp. 161-165.
- Kminek, G. y Bada, J.L. The effect of ionizing radiation on the preservation of amino acids on Mars. *Earth and Planetary Science Letters* (2006) vol. 245 (1-2) pp. 1-5.

- Kobayashi, K., Masuda, H., Ushio, K., Ohashi, A., Yamanashi, H., Kaneko, T., Takahashi, J., Hosokawa, T., Hashimoto, H. y Saito, T. Formation of bioorganic compounds in planetary atmospheres by cosmic radiation. *Advances in Space Research* (1995) vol. 15 (3) pp. 127-130.
- Kobayashi, K., Takano, Y., Masuda, H. y Tonishi, H. Possible cometary organic compounds as sources of planetary biospheres. *Advances in Space Research* (2004) vol. 33 (8) pp. 1277-1281.
- Koel, M., Kaljurand, M. y Lochmullers, CH. Evolved Gas Analysis of Inorganic Materials Using Thermochromatography: Model Inorganic Salts and Palagonite Martian Soil Simulants. *Analytical Chemistry* (1997) vol. 69 (22) pp. 4586-4591.
- Kolta, G.A. y Askar, M.H. Thermal decomposition of some metal sulphates. *Thermochimica Acta* (1975) vol. 1 (1) pp. 65-72.
- Kotler, J.M., Hinman, N.W., Yan, B., Stoner, D.L. y Scott, J.R. Glycine identification in natural jarosites using laser desorption Fourier transform mass spectrometry: implications for the search for life on Mars. *Astrobiology* (2008) vol. 8 (2) pp. 253-266.
- Kotler, J.M., Hinman, N.W., Richardson, C.D., Conly, A.G. y Scott, J.R. Laboratory simulations of prebiotic molecule stability in the jarosite mineral group; end member evaluation of detection and decomposition behavior related to Mars sample return. *Planetary and Space Science* (2009) vol. 57 pp. 1381-1388.
- Kounaves, S.P., Hecht, M.H., Kapit, J., Quinn R.C., Catling D.C., Clark, B.C., Ming, D.W., Gospodinova, K., Hredzak, P., McElhoney, K. y Shusterman, J. Soluble sulfate in the martian soil at the Phoenix landing site. *Geophysical Research Letters* (2010) 37, L09201.
- Krasnopolsky, VA, Maillard, J.P. y Owen, T.C. Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life? *Icarus* (2004) vol. 172 (2) pp. 537-547.
- Lauer H.V., Mind, D.W., Sutter, B., Golden, D.C., Morris R.V. y Boyton, W.V. Thermal and Evolved Gas Analysis of Magnesium Perchlorate: Implications for Perchlorates in Soils at the Mars Phoenix Landing Site Perchlorates in Soils at the Mars Phoenix landing site. *Lunar and Planetary Science Conference* (2009).
- Lauer H.V. Ming, D.W. y Golden, D.C. Thermal and Evolved Gas Analysis of Hydromagnesite and Nesquehonite: *Implications for Remote Thermal 31st Annual Lunar and Planetary Science Conference* (2000).
- Levin, G.V. y Straat, P.A. Viking labeled release biology experiment - Interim results. *Science* (1976) vol. 194 pp. 1322-1329.
- Levin, G.A. y Straat, P.A. Recent results from the Viking labeled release experiment on Mars. *Journal of Geophysical Research* (1977) vol. 82 pp. 4663-4667.
- Levin, G.A. y Straat, P.A. A search for a nonbiological explanation of the Viking Labeled Release life detection experiment. *Icarus* (1981) vol. 45 pp. 494-516.
- Levison, H.F., Duncan, M.J., Zahnle, K., Holman, M. y Dones, L. Planetary impact rates from ecliptic comets. *Icarus* (2000) vol. 143 (2) pp. 415-420.
- Lewis, S.R. Modelling the martian atmosphere. *Astronomy & Geophysics* (2003) vol. 44 pp. 4.6-4.14.

- López-Archilla, A.I., Marin, I. y Amis, R. Microbial community composition and ecology of an acidic aquatic environment: The Tinto River, Spain. *Microbial Ecology* (2001) vol. 41(1) pp. 20-35.
- Lopez-Capel, E., Abbott, G.D., Thomas, K.M. y Manning, D.A.C. Coupling of thermal analysis with quadrupole mass spectrometry and isotope ratio mass spectrometry for simultaneous determination of evolved gases and their carbon isotopic composition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2006) vol. 75 (2) pp. 82-89
- Lowell. Mars 1909. *Lowell Observatory Bulletin* (1909), 39 pp. 219-220.
- Lueth, V.W., Rye, R.O. y Peters, L. "Sour gas" hydrothermal jarosite: ancient to modern acid-sulfate mineralization in the southern Rio Grande Rift. *Chemical Geology* (2005) vol. 215 (1-4) pp. 339-360.
- Lurie, B.A. y Lianshen, C. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of ammonium nitrate powder under the action of carbon black. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* (2000) vol. 36 (5) pp. 607-617.
- Maciejewski, M. Somewhere between fiction and reality. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (1992) vol. 38 (1) pp. 51-70,
- Madden, M.E., Bodnar, R.J. y Rimstidt, J.D. Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on Mars. *Nature* (2004) vol. 431(7010) pp. 821-823.
- Mahaffy, P.R. Exploration of the habitability of Mars: development of analytical protocols for measurement of organic carbon on the 2009 Mars Science Laboratory. *Space Science Reviews* (2008) vol. 135(1) pp. 255-268.
- Mahaffy, P.R. y el equipo científico del SAM Organics and Isotopes Analysis on the 2009 Mars Science Laboratory. *Bulletin of American Astronomical Society* (2005) vol. 37, pp. 652.
- Mancinelli, R.L. y McKay, C.P. The evolution of nitrogen cycling. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* (1988) vol. 18 (4) pp. 311-325.
- Mancinelli, R.L. The search for nitrogen compounds on the surface of Mars. *Advances in Space Research* (1996) vol. 18 (12) pp. 241-248.
- Marlow, J.J., Martins, Z. y Sephton, M.A. Mars on Earth: soil analogues for future Mars missions. *Astronomy and Geophysics* (2008) vol. 49 (2) pp. 20-23.
- Martinez-Frias, J., Amaral, G. y Vázquez, L. Astrobiological significance of minerals on Mars surface environment. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (2006) vol. 5 (2) pp. 219-231.
- Materazzi, S., Gentili, A. y Curini, R. Applications of evolved gas analysis Part 2: EGA by mass spectrometry. *Talanta* (2006) vol. 69 (4) pp. 781-794.
- Mattingly et al. Continuing evolution of Mars sample return. 2004 *IEEE Aerospace Conference* (2004).
- McDonald, G.D., de Vanssay, E. y Buckley, J.R. Oxidation of organic macromolecules by hydrogen peroxide: implications for stability of biomarkers on Mars. *Icarus* (1998) vol. 132 (1) pp. 170-175.
- McKay, C.P. y Stoker, C.R. The early environment and its evolution on Mars: implication for life. *Reviews Of Geophysics* (1989) vol. 27 (2) pp. 189-214.



- McKay, C.P. The search for life on Mars. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* (1997) vol. 27 pp. 263-289.
- McKay, C.P., Grunthaner, F. J., Lane, A. L., Herring, M., Bartman, R.K., Ksendzov, A., Manning, C.M., Lamb, J.L., Williams, R.M., Ricco, A.J., Butler, M.A., Murray, B.C., Quinn, R.C., Zent, A.P., Klein, H.P. y Levin, G.V. The Mars Oxidant experiment (MOx) for Mars' 96. *Planetary and Space Science* (1998) vol. 46(6) pp. 769-777.
- McKay, C.P., Friedmann, E.I., Gómez-Silva, B., Cáceres-Villanueva, L., Andersen, D.T. y Landheim, R. Temperature and moisture conditions for life in the extreme arid region of the Atacama Desert: four years of observations including the El Niño of 1997-1998. *Astrobiology* (2003) vol. 3 (2) pp. 393-406.
- McKay, D.S., Gibson, E.K., Thomas-Keprta, K.L., Vali, H., Romanek, C.S., Clemett, S.J., Chiller, X.D.F., Maechling, C.R. y Zare, R.N. Search for Past Life on Mars: Possible Relic Biogenic Activity in Martian Meteorite ALH84001. *Science* (1996) vol. 273 pp. 924-930.
- McLennan, S.M. Sedimentary silica on Mars. *Geology* (2003) vol. 31 pp. 315-318.
- McSween Jr., H.Y. What we have learned about Mars from SNC meteorites. *Meteoritics* (1994) vol. 29 (6) p. 757-779.
- McSween, H. y Keil, K. Mixing relationships in the Martian regolith and the composition of globally homogeneous dust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2000) vol. 64(12) pp. 2155.
- Mendez, C., Garza, E., Gulati, P., Morris, P.A., y Allen, C.C. Isolation and identification of microorganisms in JSC Mars-1 simulant soil [abstract 2360]. (2005) In Proceedings of the 36<sup>th</sup> Lunar and Planetary
- Miller, S.L. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science* (1953) vol. 117 pp. 528-529.
- Mills, A.A. Dust clouds and frictional generation of glow discharges on Mars. *Nature* (1977) vol. 268 pp. 614.
- Ming, D.W., Boynton, W.V., Musselwhite, D.S., Bailey, S.H., Bode, R.C., Quadlander, G., Kerry, K.E., Ward, M.G., Lorenz, R.D. y Pathare, A.V. The Search for Water and Other Volatiles in Martian Surface Materials: The Thermal Evolved Gas Analyzer (TEGA). *Concepts and Approaches for Mars Exploration* (2000) pp. 225-226
- Ming, D.W., Gellert, R., Morris, R.V., Arvidson, R.E., Brückner, J., Clark, B.C., Cohen, B.A., d'Uston, C., Economou, T., Fleischer, I., Klingelhöfer, G., McCoy, T.J., Mittlefehldt, D.W., Schmidt, M.E., Schröder, C., Squyres, S.W., Tréguier, E., Yen, A.S. y Zipfel, J. Geochemical properties of rocks and soils in Gusev Crater, Mars: Results of the Alpha Particle X-Ray Spectrometer from Cumberland Ridge to Home Plate. *Journal of Geophysical Research* (2008) vol. 113 pp. E12S39.
- Moroz, V. I. y Mukhin, L. M. Early evolutionary stages in the atmosphere and climate of the terrestrial planets, *Cosmic Research* (1978) vol. 15 (6), pp. 774-791.
- Mumma, M.J., Novak, R.E., DiSanti, M.A., Bonev, B.P. y Dello Russo, N. Detection and mapping of methane and water on Mars. American Astronomical Society, DPS meeting *Bulletin of the American Astronomical Society*, vol. 36, pp. 1127.

- Navarro-Gonzalez, R., Rainey, F.A., Molina, P., Bagaley, D.R., Hollen, B.J., de la Rosa, J., Small, A.M., Quinn, R.C., Grunthaner, F.J., Cáceres, L., Gomez-Silva, B. y McKay, C.P. Mars-like soils in the Atacama Desert, Chile, and the dry limit of microbial life. *Science* (2003) vol. 302 (5647) pp. 1018-1021.
- Navarro-González, R., Navarro, K.F., de la Rosa, J., Iñiguez, E., Molina, P., Miranda, L.D., Morales, P., Cienfuegos, E., Coll, P., Raulin, F., Amils, R. y McKay, C.P. 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* (2006) vol. 103 (44) pp. 16089-16094.
- Navarro-González, R., Iñiguez, E., de la Rosa, J. y McKay, C.P. Characterization of Organics, Microorganisms, Desert Soils, and Mars-like Soils by Thermal Volatilization Coupled to Mass Spectrometry and Their Implications for the Search for Organics on Mars by Phoenix and Future Space Missions. *Astrobiology* (2009) vol. 9 (8) pp. 703-715.
- Navrotsky, A., Forray, F.L. y Drouet, C. Jarosite stability on Mars. *Icarus* (2005) vol. 176 (1) pp. 250-253.
- Nelson, M.J., Newsom, H.E. y Draper, D.S. Incipient hydrothermal alteration of basalts and the origin of martian soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2005) vol. 69 (10) pp. 2701-2711.
- Nussinov, D.M, Chernyak, Y.B. y Ettinger, J.L. Model of the fine-grain component of Martian soil based on Viking lander data. *Nature* (1978) vol. 274 pp. 859-61.
- Oliveira, L.C.A., Fabris, J.D., Rios, R., Mussel, W.N. y Lago, R.M.  $Fe_{3-x}Mn_xO_4$  catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation. *Applied Catalysis A, General* (2004) vol. 259 (2) pp. 253-259.
- Ono, S. Multiple-Sulphur Isotope Biosignatures. *Space Science Reviews* (2008) vol. 135 pp. 203-220.
- Oro, J. y Holzer, G. The Photolytic Degradation and Oxidation of Organic Compounds Under Simulated Martian Conditions. *Journal of Molecular Evolution* (1979) vol. 14 pp. 153-160.
- Oyama, V.I., Berdahl, B.J., Carle, G.C., Lehwalt, M.E. y Ginoza, H.S. The search for life on Mars: Viking 1976 gas changes as indicators of biological activity. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* (1976) vol. 7 (3) pp. 313-333.
- Pang, K.D., Chun, S.F.S., Ajello, J.M., Nansheng, Z. y Minji, L. Organic and inorganic interpretations of the martian UV-IR reflectance spectrum. *Nature* (1982) vol. 295 pp. 43-46.
- Pietrogrande, M.C., Zampolli, M.G., Dondi, F., Szopa, C., Sternberg, R., Buch, A. y Raulin, F. In situ analysis of the Martian soil by gas chromatography: Decoding of complex chromatograms of organic molecules of exobiological interest. *Journal of Chromatography A* (2005) vol. 1071 (1-2) pp. 255-261.
- Plumb, R.C., Tantayanon, R., Libby, M. y Xu, W.W. Chemical model for Viking biology experiments: implications for the composition of the martian regolith. *Nature* (1989) vol. 338 pp. 633-635.

- Ponnamperuma, C., Shimoyama, A., Yamada, M., Hobo, T. y Pal, R. Possible Surface Reactions on Mars: Implications for Viking Biology Results. *Science* (1977) vol. 197 pp. 455-457.
- Prather, R.J., Miyamoto, S. y Bohn, H.L. Nitric oxide sorption by calcareous soils: I. Capacity, rate, and sorption products in air dry soils. *Soil Science Society of America Journal* (1973) vol. 37 pp. 877-879.
- Quinn, R.C. y Zent, A.P. Peroxide-modified titanium dioxide: a chemical analog of putative Martian soil oxidants. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* (1999) vol. 29 (1) pp. 59-72.
- Rawlings, D.E. Nutritional Requirements of the Micro-organisms Active in the Oxidation of Ferrous Iron in Acid Mine Leach Liquors. *Journal of Applied Microbiology* (1981) vol. 51 (2) pp. 267-275.
- Reading et al. Thermal analysis for the 21st century. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* (1998) vol. 50 pp. 8-8.
- Rodier, C., Sternberg, R., Raulin, F. y Vidal-Madjar, C. Chemical derivatization of amino acids for in situ analysis of Martian samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* (2001) vol. 915 (1-2) pp. 199-207.
- Rudloff, W.K. y Freeman, E.S. Catalytic effect of metal oxides on thermal decomposition reactions. II. Catalytic effect of metal oxides on the thermal decomposition of potassium chlorate and potassium perchlorate as detected by thermal analysis methods. *The Journal of Physical Chemistry* (1970) vol. 74 (18) pp. 3317-3324.
- Rye, R.O. A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems. *Chemical Geology* (2005) vol. 215 (1-4) pp. 5-36.
- Sagan, C y Khare, B.N. Longwavelength ultraviolet photoproduction of amino acids on the primitive Earth. *Science* (1971) 173 p. 417-420.
- Saiz-Jimenez, C. Analytical pyrolysis of humic substances: pitfalls, limitations, and possible solutions. *Environmental Science & Technology* (1994) vol. 28 (11) pp. 1773-1780.
- Sarbak, Z. y Surma, K. DTA, TG studies of catalytic oxidation of carbon particles over  $M_2^{III}O_3$  ( $M^{III} = Al, Cr, Fe, Ni$ ). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2003) vol. 72 (1) pp. 159-163.
- Schidlowski, M. A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature* (1988) vol. 333 pp. 313-318.
- Schuerger, A.C. y Clark, B.C. Viking Biology Experiments: Lessons Learned and the Role of Ecology in Future Mars Life-Detection Experiments. *Space Science Reviews* (2008) vol. 135 pp. 233-243.
- Schulze-Makuch, D., Turse, C., Houtkooper, J.M. y McKay, C.P. Testing the  $H_2O_2$ - $H_2O$  Hypothesis for Life on Mars with the TEGA Instrument on the Phoenix Lander. *Astrobiology* (2008) vol. 8 (2) pp. 205-214.
- Schulze-Makuch, K., Dohm, J.H., Fan, C., Fairén, A., Rodriguez J.A.P., Baker, V.R. y Fink, W. Exploration of hydrothermal targets on Mars. *Icarus* (2007) vol. 189 pp. 308-324.

- Sears, D.W.G., Benoit, P.H., McKeever, S.W.S., Banerjee, D., Kral, T., Stites, W., Roe, L., Jansma, P. y Mattioli, G. Investigation of biological, chemical and physical processes on and in planetary surfaces by laboratory simulation. *Planetary and Space Science* (2002) vol. 50 (9) pp. 821-828.
- Seelos K.D., Arvidson, R.E., Jolliff, B.L., Chemtob, S.M., Morris, R.V., Ming, D.W. y Swayze, G.A. Silica in Mars Analog Environment: Ka'u Desert, Kilauea Volcano, Hawaii. *Journal of Geophysical Research* (2010) vol. 115, E00D15.
- Sephton, M.A. y Botta, O. Extraterrestrial organic matter and the detection of life. *Space Science Reviews* (2008) vol. 135 (1) pp. 25-35.
- Sephton, M.A., Love, G.D., Watson, J.S., Verchovsky, A.B., Wright, I.P., Snape, C.E. y Gilmour, I. Hydrolysis of insoluble carbonaceous matter in the Murchison meteorite: New insights into its macromolecular structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2004) vol. 68 (6) pp. 1385-1393.
- Sephton, M.A., Pillinger, C.T. y Gilmour, I. Aromatic moieties in meteoritic macromolecular materials: Analyses by hydrous pyrolysis and delta C-13 of individual compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2000) vol. 64 (2) pp. 321-328.
- Sephton, M.A., Pillinger, C.T. y Gilmour, I. Supercritical fluid extraction of the non-polar organic compounds in meteorites. *Planetary and Space Science* (2001) vol. 49 (1) pp. 101-106.
- Showstack, R. y Jacobs, J. In Brief: Anoxic "dead zones" in oceans; Some Mars rocks likely formed in water. *Eos Trans. AGU* (2004) 85(14) pp. 134.
- Showstack. NASA Rover Finds Evidence of a Once Wet and Habitable Mars. *Eos Translations AGU* (2004). vol. 85, (11) pp. 116.
- Simmonds, P.G. Whole microorganisms studied by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry: Significance for extraterrestrial life detection experiments. *Applied and Environmental Microbiology* (1970) vol. 20 (4) pp. 567.
- Simoneit, B.R.T. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. *Advances in Space Research* (2004) vol. 33 (8) pp. 1255-1261.
- Singh, G., Kapoor, I.P.S., Mannan, S.M. y Kaur, J. Studies on energetic compounds Part 8: Thermolysis of Salts of HNO<sub>3</sub> and HClO<sub>4</sub>. *Journal of Hazardous Materials* (2000) vol. 79 (1-2) pp. 1-18.
- Smith, D.E., Zuber, M.T., Solomon, S.C., Phillips, R.J., Head, J.W., Garvin, J.B., Banerdt, W.B., Muhleman, D.O., Pettengill, G.H., Neumann, G.A., Lemoine, F.G., Abshire, J.B., Aharonson, O., Brown, D., Hauck, S.A., Ivanov, A.B., McGovern, P.J., Zwally, H. J. y Duxbury, T.C. The global topography of Mars and implications for surface evolution. *Science* (1999) vol. 284 (5419) pp. 1495-1503.
- Smith, D.L. The Fall and Rise (and Fall?) of Life on Mars. *Engineering & Science* (2007). vol. 4 pp.11-18.
- Smith, P.H., Tamppari, L., Arvidson, R. E., Bass, D., Blaney, D., Boynton, W.V., Carswell, A., Catling, D.C., Clark, B.C., Duck, T., Dejong, E., Fisher, D., Goetz, W., Gunnlaugsson, P., Hecht, M.H., Hipkin, V., Hoffman, J., Hviid, S., Keller, H., Kounaves, S.P., Lange, C.F., Lemmon, M.T., Madsen, M., Malin, M.C., Markiewicz, W.J., Marshall, J., McKay, C.P., Mellon, M., Michelangeli, D., Ming, D.W., Morris, R.V., Renno, N., Pike, W. T., Staufer, U. y Stoker, C., Taylor, P., Whiteway, J., Young,

- S. y Zent, A.P. Introduction to special section on the Phoenix Mission: Landing Site Characterization Experiments, Mission Overviews, and Expected Science. *Journal Of Geophysical Research-Planets* (2008) vol. 113 pp. E00A18.
- Smykatz-Kloss, W., Heide, K. y Klinke, W. Applications of Thermal Methods in Geosciences, en Brown M.E. y Gallagher P.K. (Eds.), *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 2. Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials, Elsevier B.K.* pp. 451-593. (2003).
- Snyder, A.P., Tripathi, A., Dworzanski, J.P., Maswadeh, W.M. y Wick, C.H. Characterization of microorganisms by thermogravimetric analysis–mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2005 536(1-2):283-293.
- Soffen, G.A. y Young, T. The Viking missions to Mars. *Icarus* (1972) vol. 16 (1) pp. 1-16.
- Squyres, S.W. y Knoll, A.H. Sedimentary rocks at Meridiani Planum: Origin, diagenesis, and implications for life on Mars. *Earth and Planetary Science Letters* (2005) vol. 240 pp. 1-10.
- Squyres, S.W., Arvidson, R.E., Ruff, S., Gellert, R., Morris, R.V., Ming, W.D., L. Crumpler, L., Farmer, J.D., Des Marais, D.J., Yen, A., McLennan, S.M., Calvin, W., Bell III, J.F., Clark, B.C., Wang, A., McCoy, T.J., Schmidt, M.E.Y. y de Souza Jr., P.A., Detection of Silica-Rich Deposits on Mars. *Science* (2008) vol. 320 pp. 1063-1067.
- Squyres, S.W., Grotzinger, J.P., Arvidson, R.E., Bell, J.F., Calvin, W., Christensen, P.R., Clark, B.C., Crisp, J.A., Farrand, W.H, Herkenhoff, K.E., Johnson, J.R, Klingelhöfer, G., Knoll, A.H., McLennan, S.M., Mcdween, H.Y., Morris, R.V., Rice, J.W., Rieder, R. y Soderblom, L.A. In Situ Evidence for an Ancient Aqueous Environment at Meridiani Planum, Mars. *Science* (2004). vol. 306 pp. 1709-14.
- Stalport, F., Coll, P., Cabane, M., Person, A., González-Navarro, R., Raulin, F., Vaalay, M.J., Ausset, P., McKay, C.P., Szopa, C. y Zarnecki, J. Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: part 1 - Calcite. *Geophysical Research Letters* (2005) vol. 32 pp. 23205.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Person, A., Navarro-González, R., Cabane, M., Ausset, P. y Vaalay, M.J. Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: 2. Aragonite. *Geophysical Research Letters* (2007) vol. 34 pp. 24102.
- Stoker, C.R. y Bullock, M.A. Organic degradation under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research* (1997) vol. 102 pp. 10881-10888.
- Summons, R.E., Albrecht, P., McDonald, G. y Moldowan, J.M. Molecular biosignatures. *Space Science Reviews* (2008) vol. 135 (1) pp. 133-159.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., Hope, J.M. y Logan, G.A. A 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature* (1999) vol. 400 (6744) pp. 554-557.
- Szopa, C., Sternberg, R., Raulin, F. y Rosenbauer, H. What can we expect from the in situ chemical investigation of a cometary nucleus by gas chromatography: First results from laboratory studies. *Planetary and Space Science* (2003) vol. 51 (13) pp. 863-877.

- Tissot, B.P. y Welte, D.H. Petroleum Formation and Occurrence (Springer, New York, 1984). segunda revision,
- Tolvanen, P., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Eränen, K., Sjöholm, R., Hemming, J., Holmbom, B., Salmi, T. y Murzin, D.Y. Thermal and catalytic oligomerisation of fatty acids. *Applied Catalysis A: General* (2007) vol. 330 pp. 1-11.
- Toulmin, P.III., Rose, H.J., Christian, R.P., Baird, A.K., Evans, P.H., Clark, B.C., Keil, K. y Kelliher, W.C. Geochemical and mineralogical interpretation of the Viking inorganic chemical results (for Martian surface materials). *Journal of Geophysical Research* (1977) vol. 82 pp. 4625-4634.
- Treiman, A.H., Gleasonb, J.D. y Bogardc, D.D. The SNC meteorites are from Mars. *Planetary and Space Science* (2000) vol. 48 pp. 1213-1230.
- Tsapin, A.I., Goldfeld, M.G., McDonald, G.D., Neelson, K.H., Moskovitz, B., Solheid, P., Kemner, K.M., Kelly, S.D. y Orlandini, K.A. Iron(VI): Hypothetical Candidate for the Martian Oxidant. *Icarus* (2000) vol. 147 (1) pp. 68-78.
- Karathanasis, A.D. Thermal Analysis of Soil Minerals, Ulery A.L. y Drees L.R. (Eds). *Methods of Soil Analysis: Part 5--Mineralogical Methods. Soil Science Society of America book series, Primera edición, Madison, USA.* (2008) capitulo 5 pp. 117-159.
- van Zuilen, M. Stable Isotope Ratios as a Biomarker on Mars. *Space Science Reviews* (2008) vol. 135 (1) pp. 221-232.
- Wampler, T.P. Introduction to pyrolysis–capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A* (1999). vol. 842 (1-2) pp. 207-220.
- Wang, T., Debelak, K.A. y Roth, J.A. Dehydration of iron (II) sulfate heptahydrate. *Thermochimica Acta* (2007) vol. 462 (1-2) pp. 89-93.
- Wänke, H., Brückner, J., Dreibus, G., Rieder, R. y Ryabchikov, I. Chemical composition of rocks and soils at the Pathfinder site. *Space Science Reviews* (2001) vol. 96 (1) pp. 317-330.
- Watson, L.L., Hutcheon, I.D., Epstein, S. y Stolper, E.M. Water on Mars: Clues from deuterium/hydrogen and water contents of hydrous phases in SNC Meteorites. *Science* (1994) vol. 265 (5168) pp. 86-90.
- Weiss, B.P., Yung, Y.L. y Neelson, K.H. Atmospheric energy for subsurface life on Mars?. *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2000) vol. 97 (4) pp. 1395.
- Wendlandt, W.W. The development of thermal analysis instrumentation 1955-1985. *Thermochimica Acta* (1986) vol. 100 (1) pp. 1-22.
- Wentworth, S.J., Gibson, E.K., Velbel, M.A. y McKay, D.S. Antarctic Dry Valleys and indigenous weathering in Mars meteorites: implications for water and life on Mars. *Icarus* (2005) vol. 174 (2) pp. 383-395.
- Westall, F., Brack, A., Hofmann, B., Horneck, G., Kurat, G., Maxwell, J., Ori, G.G., Pillinger, C.T., Raulin, F., Thomas, N., Fitton, B., Clancy, P., Prieur, D. y Vassaux, D. An ESA study for the search for life on Mars. *Planetary and Space Science* (2000) vol. 48 (2-3) pp. 181-202.
- Westall, F. The geological context for the origin of life and the mineral signatures of fossil life. *Lectures in Astrobiology* (2005) pp. 195-226

- White, D.M., Garland, D.S., Beyer, L. y Yoshikawa, K. Pyrolysis-GC/MS fingerprinting of environmental samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2004) vol. 71 (1) pp. 107-118.
- Wingrove A. S. y Caret R. L. Química orgánica. 1ª ed. México Harla 1996. pp. 135-160.
- Wright, I.P., Sims, M.R. y Pillinger, C.T. Scientific objectives of the Beagle 2 lander. *Acta Astronautica* (2003) vol. 52 pp. 219-225.
- Xie, W. y Pan, W.P. Thermal characterization of materials using evolved gas analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2001) vol. 65 (3) pp. 669-685.
- Yariv, S. Combined DTA-Mass spectrometry of organo-clay complexes. *Journal Of Thermal Analysis* (1990) vol. 36 (6) pp. 1953-1961
- Yen, A.S., Kim, S.S., Hecht, M.H., Frant, M.S. y Murray, B. Evidence that the reactivity of the martian soil is due to superoxide ions. *Science* (2000) vol. 289 (5486) pp. 1909-1912.
- Young, E.D., Galy, A. y Nagahara, H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2002) vol. 66 pp. 1095-1104.
- Zent, A.P. y McKay, C.P. The chemical reactivity of the martian soil and implications for future missions. *Icarus* (1994) vol. 108 (1) pp. 146-157.
- Zent, A.P., Quinn, R.C. y Madou, M. A thermo-acoustic gas sensor array for photochemically critical species in the martian atmosphere. *Planetary and Space Science* (1998) vol. 46 (6-7) pp. 795-803.

## PUBLICACIONES PRODUCTO DEL TRABAJO DOCTORAL

Navarro-González, R., Navarro, K.F., de la Rosa, J., Molina, P., Iñiguez, E., Miranda, L.D., Morales, P., Cienfuegos, E., Coll, P., Raulin, R., Amils, R., y McKay, C.P. Limitations on detection of low levels on Organics in Mars-like soils using thermal volatilization GC-MS: Implications for the Viking Lander results. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 103:16089-16094, 2006, DOI: 10.1073/pnas.0604210103 [40 veces citado al 1 octubre, 2010].

Navarro-González, R., Iñiguez, E., de la Rosa, J. y McKay, C.P. Characterization of organics, microorganisms, desert soils and Mars-like soils by thermal volatilization coupled to mass spectrometry and their implications for the search of organics on Mars by Phoenix and future space missions. *Astrobiology* 9(8)703:715 2009, DOI: 10.1089/ast.2008.0284 [5 veces citado al 1 octubre, 2010].

Iñiguez, E., Navarro-González, R., de la Rosa, J., Ureña-Núñez, F., Coll, P., Raulin, R. y McKay, C.P. On the oxidation ability of the NASA Mars-1 soil simulant during the thermal volatilization step. Implications for the search of organics on Mars, *Geophysical Research Letters* 36, L21205 2009, DOI: 10.1029/2009GL040454 [2 veces citado al 1 octubre, 2010].



**TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS Y REUNIONES DE TRABAJO  
NACIONALES E INTERNACIONALES**

Iñiguez, E., de la Rosa, J., y Navarro-González, R., Determinación del Efecto de Oxidación Pirólítica en Sedimentos Análogos Marcianos. XX Congreso Nacional de Química Analítica. 21 a 23 de Junio del 2006, Ixtapa de la Sal, Estado de México, México.

de la Rosa, J., Iñiguez, E., Godínez, S., Bautista, A., Navarro-González, R. Determinación del contenido de materia orgánica en el subsuelo del desierto de Atacama (un posible análogo de Marte) por cromatografía de gases-masas. En el XX Congreso Nacional de Química Analítica, del 21 al 23 de Junio del 2006 en Toluca, Estado de México.

Valdez Vazquez, J.V., López Merida, A., Iñiguez, E., Navarro-González, R., y Aliev, R. Análisis térmico de PET por termo volatilización-espectrometría de masas (TV-EM) y comparación con DSC-TGA. En el XX Congreso Nacional de Química Analítica, del 21 al 23 de Junio del 2006 en Toluca, Estado de México.

Navarro-González, R., Navarro, K.F., de la Rosa, J., Molina, P., Iñiguez, E., Miranda, L.D., Morales, P., Cienfuegos, E., Coll, P., Raulin, F., Amis, R. y McKay, C.P. Detection of organics in the Martian soils by thermal volatilization GC-MS: Implications for the Viking Lander results. En la XXVI reunion de la asamblea científica de Cospar, del 16 al 23 de Julio del 2006 en Beijing, China. R. Navarro-Gonzalez, K.F. Navarro, J. de la Rosa, Paola Molina, Enrique Iñiguez, L.D. P. Morales, E. Cienfuegos, P. Coll, F. Raulin, R. Amis y C.P. McKay.

De la Rosa, J., Iñiguez, E., Godínez, S., Bautista, A. y Navarro-González, R., Determinación del contenido de materia orgánica en el suelo y subsuelo del desierto de Atacama (un posible análogo de Marte) por cromatografía de gases-masas. En el VI Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química, del 16 al 20 de Octubre del 2006 en la Habana, Cuba.

Iñiguez, E., y Navarro-González R., Determinación del efecto de oxidación pirolítica en sedimentos análogos Marcianos. En el XVI Mini-simposio del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, el 8 de Diciembre del 2006, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF.

Godínez-Palma S.K., Aguilar-Espinosa S., de la Rosa J., Iñiguez E. y Navarro-González R. Implementación de una técnica analítica para la determinación del contenido de carbonatos y materia orgánica en muestras del desierto de Atacama, un posible análogo de Marte, por cromatografía de gases-masas En la Tercera reunión de la Academia Nacional de Química Orgánica, del 15 y 16 de marzo del 2007. en Pachuca, Hidalgo.

Iñiguez, E. Determinación del efecto de oxidación pirolítica en sedimentos análogos marcianos En la cuarta reunión de la Sociedad Mexicana de Astrobiología, SOMA, los días 19 y 20 de abril del 2007, en el Museo de las Ciencias Universum de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Aguilar-Espinosa S., Godínez-Palma S.K., de la Rosa J., Iñiguez E. y Navarro-González R. Determinación del contenido de carbonatos y materia orgánica en muestras del desierto de Atacama (un posible análogo de Marte) En el segundo congreso Iberoamericano y segundo congreso Argentino de Química Analítica, del 27 al 30 agosto del 2007, en Buenos Aires, Argentina.

- Iñiguez, E. Búsqueda de materia orgánica en Marte mediante métodos térmicos *acoplados a espectrometría de masas*. Impartida durante la Quinta reunión de la Sociedad Mexicana de Astrobiología realizada del 16 al 17 de Junio 2008, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF.
- Iñiguez, E, Navarro-González, R., de la Rosa, J. y McKay, C.P. Distribution of hopanoids and steroids along a precipitation gradient of the Atacama Desert, Chile. Impartida durante la 37<sup>a</sup> asamblea científica del Comité para la Investigación Científica del Espacio, COSPAR, realizada del 13 al 20 de Julio 2008, Montreal, Canadá.
- Navarro-González, R., Iñiguez, E., de la Rosa, J. y McKay, C.P. Characterization of organics, microorganisms, desert soils and Mars-like soils by thermal volatilization coupled to mass spectrometry and their implications for the search of organics on Mars by Phoenix and future space missions En la reunion de la European Geosciences Union, del 19 al 24 Abril del 2009, Vienna Austria.
- Iñiguez, E. y Navarro-González, R. Distribución de hopanoides a lo largo del gradiente de precipitación en el Desierto de Atacama, En la Sexta reunión de la Sociedad Mexicana de Astrobiología, SOMA, los días 15 al 17 de junio del 2009, en el Instituto de Astronomía de la Universidad Nacional Autónoma de México.
- Palma-Jiménez A.V., Navarro-González, R., Iñiguez, E. y de la Rosa, J., Determinación de actividad bacteriana en suelos del Pico de Orizaba, un posible análogo de Marte por cromatografía de Gases-Masas, En la Sexta reunión de la Sociedad Mexicana de Astrobiología, SOMA, los días 15 al 17 de junio del 2009, en el Instituto de Astronomía de la Universidad Nacional Autónoma de México.
- de la Rosa, J. Navarro-González, R., e Iñiguez, E., Determinación simultanea de carbonatos y material orgánico en el suelo de un posible análogo de Marte, el desierto de Mojave-EEUU, en el 44<sup>o</sup> Congreso Mexicano de Química, de la Sociedad Química de México, los días 26 al 30 de septiembre del 2009, Hotel Marriott Real Puebla, Puebla.
- Palma-Jiménez A.V., Navarro-González, R., de la Rosa, J. e Iñiguez, E., *Ensayo de reducción de acetileno en suelos del Pico de Orizaba, un posible análogo de Marte por cromatografía de gases-masas*, en el 44<sup>o</sup> Congreso Mexicano de Química, de la Sociedad Química de México, los días 26 al 30 de septiembre del 2009, Hotel Marriott Real Puebla, Puebla.
- Navarro-González, R., Iñiguez, E., de la Rosa, J. y McKay, C.P. Oxidation and cyclization of organics in Mars-like soils Turing evolved gas analysis, en la 38<sup>a</sup> reunion asamblea científica del Comité para la Investigación Científica del Espacio, COSPAR, realizada del 18 al 25 de Julio 2010, Bremen, Alemania.

# The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization–gas chromatography–MS and their implications for the Viking results

Rafael Navarro-González<sup>1,2</sup>, Karina F. Navarro<sup>3</sup>, José de la Rosa<sup>4</sup>, Enrique Ingoue<sup>5</sup>, Fco. Molina<sup>6</sup>, Luis D. González<sup>7</sup>, Pedro Morales<sup>8</sup>, Edita Cvetković<sup>9</sup>, Felice Celli<sup>10</sup>, François Bockel<sup>11</sup>, Ricardo Amis<sup>12</sup>, and Christopher P. McKay<sup>13</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Química y Biología, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Cuyo, Avda. 24 de Mayo 1401, Córdoba, Argentina, <sup>2</sup> IANIGLA, CC-EN 3411, 5500 Mendoza, Argentina, <sup>3</sup> Laboratorio de Biología, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Cuyo, Avda. 24 de Mayo 1401, Córdoba, Argentina, <sup>4</sup> Instituto de Física de Córdoba, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, <sup>5</sup> Instituto de Física de Córdoba, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, <sup>6</sup> Instituto de Física de Córdoba, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, <sup>7</sup> Instituto de Física de Córdoba, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, <sup>8</sup> Instituto de Física de Córdoba, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, <sup>9</sup> Instituto de Física de Córdoba, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, <sup>10</sup> Instituto de Física de Córdoba, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, <sup>11</sup> Instituto de Física de Córdoba, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, <sup>12</sup> Instituto de Física de Córdoba, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, <sup>13</sup> NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035

Contributed by the author(s). This article is published as part of PNAS. Copyright © 2006 National Academy of Sciences. All rights reserved. No part of this article may be reproduced without permission from PNAS.

The failure of Viking Lander thermal volatilization (TV) (followed or with thermal degradation) gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) to detect organics suggests chemical rather than biological incorporation for the reactivity of the Martian soil. Here, we report that TV–GC–MS may be blind to low levels of organic matter. A comparison between TV–GC–MS and total organic carbon has been conducted for a variety of Mars analog soils. In the Antarctic Dry Valleys and the Atacama and Laguna Negra we find 10–50 ppm of laboratory or synthetic carbon per gram of soil, which would have been undetectable by the Viking TV–GC–MS. In fact, certain lag soils (samples from the Tinto and Pecos Valley) and the Mars simulant (JPL/JPL-2), exhibited the organic material to carbon dioxide (OC/D) by one order and/or two orders magnitude, respectively, the detection of organics. The release of 30–300 ppm of CO<sub>2</sub> by TV–GC–MS in the Viking analysis may indicate that an oxidation of organic material took place. Therefore, the Martian surface could have carried orders of magnitude more organics than the stated Viking detection limit because of the capacity of sample heating. TV–GC–MS is still considered the standard method for organic detection on future Mars missions. We suggest that the design of future organic instruments for Mars should include other methods to be able to detect a short and/or sweet life

**Keywords:** detection of organics; Mars-like soil; thermal volatilization; GC–MS

In 1976, the Viking Lander carried out an extensive set of biological experiments to search for the presence of extant life on the surface of Mars (1). In addition, a series of meteoritic analysis experiments were conducted to search for the presence of organic compounds in the Martian soil (2). The biological experiments consisted of three independent experiments designed to detect Earth-like microorganisms in the top 1-cm distribution of the Martian soil. The gas exchange experiment was designed to determine whether Martian life could metabolize and exchange gas-phase products in the presence of water vapor and in a natural solvent (3). The nutrient incorporation experiment was based on the assumption that Martian life would have the capability to incorporate radioactively labeled nutrient elements and/or amino acids in the presence of a nutrient (4). Phosphonates (5) and the labeled vitamin (6) experiments might be subject to false-negative metabolism by the release of radioactively labeled carbon, mainly incorporated into organic compounds in a natural solvent (7). All three Viking Lander sites for these biological experiments yielded positive responses demonstrating the presence of a highly reactive and biologically active TV–GC–MS apparatus was appropriate for the possible presence of biological activity in the Martian soil. However, the most puzzling result came from the meteoritic analysis experiments (1) as performed in the

laboratory and then, sample on Mars. Here, we report that the Viking TV–GC–MS and another more sensitive method (total organic carbon) in these experiments, and was subjected to thermal volatilization (TV)–gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). The assay consisted of a rapid heating of the soil to vaporize small molecules and break down large ones into smaller organic molecules and the resulting fragments were separated by GC and analyzed by MS. Unspecific to some of the experiments performed in both Lander sites could require material to be detected at detection limits particularly on the order of parts per billion for molecules larger than two carbon atoms and of parts per million for some smaller molecules. The detection of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, but not of other volatile gases was observed upon heating the soil sample at 200°C, 300°C, and 500°C (8). Important questions whether the GC–MS instrument worked properly (chemically, experimentally, etc.) existed that drove directed the proper function of the instrument beyond any doubt (9). Trace amounts of organic solvents that were used during the cleaning of the instrument before they were analyzed in the Lander were detected in the background, such as methyl chloride (11% parts per billion) and perchloroethane (1–10 parts per billion). These contaminants were previously detected in payload and crew kits. Therefore, the detection of these contaminants corroborated that the instruments worked well. Consequently, the presence of life in the Martian soil was in apparent contradiction with the results from the TV–GC–MS. The lack of organics in the TV–GC–MS experiment was used as the most compelling argument against the presence of extant life on the surface of Mars.

The reactivity of the Martian soil observed in the three biological experiments (1) was subsequently explained by the presence of one or more non-gaseous oxidants (e.g., superoxides, peroxides, and persulfates) at the parts per billion level. The lack of organics in the Martian soil could also be explained by their oxidation to carbon dioxide due to the presence of such oxidants and to direct UV radiation damage (10). There have been many suggestions regarding the nature of the thermal

Received July 10, 2006; revised September 11, 2006; accepted September 11, 2006. This article is part of the special issue of PNAS titled "The Search for Life on Mars." Address correspondence to: Rafael Navarro-González, IANIGLA, CC-EN 3411, 5500 Mendoza, Argentina. E-mail: rafnav@ianigla-conicet.gov.ar

Author contributions: R.N.-G., K.F.N., J.d.l.R., E.I., F.M., L.D.G., P.M., E.C., F.C., F.B., R.A., and C.P.M. designed research; R.N.-G., K.F.N., J.d.l.R., E.I., F.M., L.D.G., P.M., E.C., F.C., F.B., R.A., and C.P.M. performed research; R.N.-G., K.F.N., J.d.l.R., E.I., F.M., L.D.G., P.M., E.C., F.C., F.B., R.A., and C.P.M. analyzed data; R.N.-G., K.F.N., J.d.l.R., E.I., F.M., L.D.G., P.M., E.C., F.C., F.B., R.A., and C.P.M. wrote the paper.

Supplementary materials for this article are available at www.pnas.org. DOI: 10.1073/pnas.0607130103

CHEMISTRY

**Table 1. Total organic matter (TOM) present in different Mars analog soils and its detection by TV GC MS**

Soil name	TOM, $\mu\text{g}$ of C per gram of soil	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	TV GC MS, $\mu\text{g}$ of biomass per gram of soil	TV GC MS, $\mu\text{g}$ of biomass per gram of soil
<b>Antarctic Desert</b>					
Dry Valley	26-36	25.67	8.9	ND	ND
Dry Valley (hyper-arid) TOM	66-96	24.24	8.3	ND	ND
Shaly sand soil (dry, no glauc)	76-36	25.17	1.6	ND	ND
<b>Atacama Desert</b>					
Yungay, Chile (MIS-1-0.3M)	26-46	26.69	8.2	ND	1-4
— Inga, Peru (MIS-0.7)	26-36	27.64	8.3	ND	1-4
— In Llanos, Chile (MIS-0.3)	466-447	26.92	8.7	1.3-3.8	40-200
<b>Illiputi Desert</b>					
SAGS-01	26-46	23.47	3.8	ND	ND
SAGS-02	96-66	27.43	3.8	ND	ND
SAGS-03	66-36	26.64	3.8	ND	ND
Mojave Desert (MIS-0.3M)	143-207	24.64	9.5	ND	15-100
<b>Mars on the Earth</b>					
Soilwest (MIS-0.3M)	1026-470	24.24	11.4	3-38	30-400
Soilwest (MIS-0.3M)	1266-770	23.24	8.2	3-38	40-100
Florida Valley (MIS-0.3M)	146-707	22.37	7.4	ND	5-20
USA Mars-1 in other soil type, etc	1266-470	24.17	11.2	ND	100-30

ND, not detected.  
 \*Biomass on the range organic compound-derived. One microgram of biomass equivalent to 0.02  $\mu\text{g}$  of C.

activity of the bacteria and no laboratory experiment has yet been able to establish both the gas exchange rate and the LR response to instruments built to further investigate the bacteria nature on the planet (1, 2). Mars Outland Experiment for the ill Llanos Kanan Mars 1996 mission (3) and Mars Outland Instrument for the European Space Agency Mars 2001 (4) have not yet performed in any experiment on Mars. Mars Outland Instrument has been successfully tested on the Mars like soils of the Atacama Desert where the oxidizing nature of the soil is thought to be imposed by strong winds to  $\text{p}^{-}$  sulfide and other species originating from the atmosphere (5).

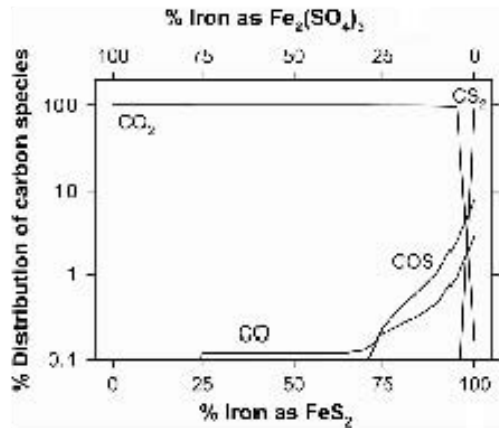
A recent evaluation on the oxidizing conditions mechanism of molecular oxygen on the surface of Mars suggests that the end products are soils of aliphatic and aromatic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Such compounds are selective reagents to  $\text{p}^{-}$  and volatile and thermally stable under the temperature conditions by the molecular oxygen experiments, and consequently they were used by the Viking TV GC MS (6). Alternatively, the absence of organics in the soil at parts per billion levels does not preclude the presence of small life in the planet soil (7). Kozlowski (8) proposed that the Viking TV GC MS would not detect *Escherichia coli* at levels of  $10^7$  per gram, which has been exceeded by desert organisms (12).

The search for organics on Mars continues to be a very serious goal for future missions. Because of the simplicity of sample handling, TV GC MS has still been considered the standard method for organic detection on Mars or missions. The ill Llanos Bogal Llanos carried a combustion MS the Thermal Ionization Gas Analysis instrument on the Mars Phoenix mission is a thermal analyzer and MS the base unit on the Sample Analysis at Mars instrument selected for the upcoming Mars Science Laboratory mission is a TV GC MS and the Mars Organic Detector unit for the Mars European Space Agency Mars 2001 mission is a TV coupled to rapid gas chromatography with a three-source detector. We report here results of studies on several Mars analog soils in which we compare the detection of organics by TV GC MS with total organic analysis of the samples. We analyzed samples from the dry Mars like environments of the Dry Valleys in Antarctica (9) and the Atacama Desert (10) in Chile and Peru where environmental conditions

resemble soils with low biological and organic content, and the Irbid Desert in Egypt, which is part of the hyper-arid Sahara. For comparison we also analyzed samples from water desert areas in the Atacama and Mojave for the southern desert U.S. Deserts. We also analyzed samples of terrestrial containing soils from the Rio Tinto in Spain (11) and the Parícutin Volcano in California (14). This, southern bioturbation by the soil collected by the Mars exploration rover at the Meridian Plains site on Mars (17). In addition, we analyzed samples of the National Aeronautics and Space Administration (NASA) Mars 1 mission soil simulant which is derived from Hawaiian palaeosols (15).

**Soils and Methods**

All samples were analyzed for total organic matter,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  ratios, and their response to TV GC MS at 400°C (Viking protocols) and 700°C. A summary of the results is shown in Table 1. The total organic matter varied from 22 to 1304  $\mu\text{g}$  of C per gram of soil depending on the environment. In all cases, the  $\delta^{13}\text{C}$  values varied from -26‰ to -20‰ a typical range for organic matter produced by C<sub>3</sub> photosynthesis (16). Similarly, the  $\delta^{15}\text{N}$  values for most samples are typical of soil organic matter, 9‰ (16), except in Antarctica and La Jolla, where the ratio is -1.7‰. Surprisingly, the production of biomass a major organic compound resulting from TV GC MS was not correlated with the amount of organic matter present originally in the soil. The samples from the Dry Valleys of Antarctica (arid desert) and the arid and hyper-arid soils of the Atacama (deserts 20-40°C) and the Irbid desert (arid desert) contain very low levels of organics (less than 39  $\mu\text{g}$  of C per gram of soil) and Antarctic sample 726 is of particular interest because it was one of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) sample that did not contain organics detectable by the TV GC MS (11) yet did give a positive result by the LR experiment (12). Subsequent analysis has shown that this soil contains primarily inorganic and hydrogen (from R. Corrus) mineral concentrations, and some low levels of amino acids (2). We also noted that TV GC MS at this sample, even at temperatures higher than used by Viking (up to 700°C), yielded no detectable organics. Other soils from the Antarctic

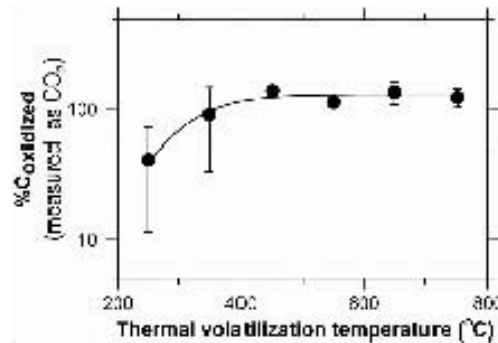


**Fig. 1.** Thermogravimetric analysis (TGA) plot showing the distribution of carbon species (CO, COS, CS<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) as a function of iron content (0–100% Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). The y-axis is % Distribution of carbon species (log scale) and the x-axis is % Iron as Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. The plot shows that CO<sub>2</sub> is the dominant species at 0% iron, while CO, COS, and CS<sub>2</sub> increase as iron content increases. The plot also shows that the total carbon content (sum of all species) is constant at approximately 100%.

show low total organic levels that would also be undetectable by the Viking GC MS.

The sand core samples of the Atacama Desert (Viking 4, 5) contain Mn, Zn, and other elements that have extremely low levels of extractable bacteria. The organic concentrations (31–39 pp of C per gram of soil) and the presence of a structurally specific mineral (14) in the sand of samples in these soils are Table 1. It would be undetectable by TV GC MS at Viking temperatures but detectable at higher temperatures (200°C). The organic products in these soils are dominated by malonic acid and polymeric aromatic hydrocarbons as determined in the extracts by the NMR and IR. Soils from the Cyber and 1.2 km<sup>2</sup> Desert also contain very low levels of organics (39–30 pp of C per gram of soil) that are undetectable by TV GC MS. Samples from the water seeps of the Atacama, which contain 30–45 mg of C per gram of soil, are easily detectable by the Viking TV GC MS protocol (see Table 1).

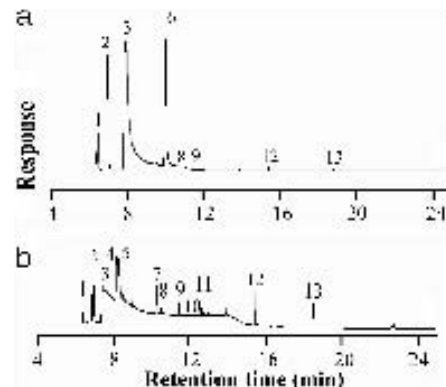
Soil samples from desert containing soils also contain high levels of organics (1.00–1.00 pp of C per gram of soil) (see Table 1). In contrast to the desert soils, the organic material was not readily detectable by using the Viking TV GC MS protocol. TV at higher temperatures (200°C) results in the detection of low levels of bacteria in comparison with samples from 1.2 km<sup>2</sup> Desert when the lowest organics are considered. Fig. 1 shows that CO<sub>2</sub> is expected to be the major thermodynamic stable carbon species at 200°C when organic matter is subjected to thermal treatment in the presence of ferric sulfate and pyrite. 100% iron is usually present in the Rio Tinto sedimental pyrite as the main component (14) in the mineral matrix. Iron carbon dioxide (15) is the major thermodynamically stable carbon species. TV of the organic material (1.00–1.00 pp of C per gram of soil) present in the Rio Tinto sedimental pyrite carbon dioxide as the most important carbon species. Fig. 2 demonstrates that the evolution of the organic matter to carbon dioxide is catalyzed by the iron species present in the inorganic matrix and goes to completion at temperatures >100°C in the TV chamber. (1) The organics from the Rio Tinto sediment are extracted with organic solvents and then the dry residue is subjected to TV GC MS in the absence of mineral matrix. A variety of organics are detected (see Fig. 3). Organic



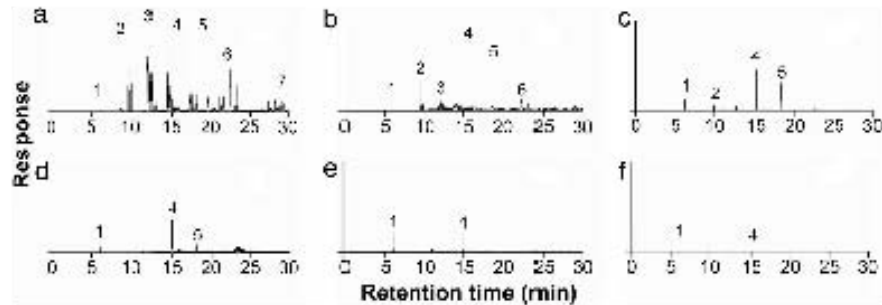
**Fig. 2.** Temperature evolution of the overall organic species to carbon dioxide catalyzed by the iron species present in the soil from the Rio Tinto sedimental pyrite. The plot shows that the percentage of carbon oxidized (measured as CO<sub>2</sub>) increases sharply with temperature, reaching a plateau of approximately 130% above 400°C. The plot also shows that the total carbon content (sum of all species) is constant at approximately 100%.

material layers from several carbon atoms do not exist, even the chemical species carbon. The organics detected in the extracts were analyzed from the Rio Tinto sediment and not from carbon dioxide during the processing of samples because MnO<sub>2</sub> runs in parallel with the iron. Lack of organics in the Atacama. We find that organic detectable is catalyzed by a factor of 1000 by TV compared with extraction by organic solvents. The detection of detectable inorganic hydrocarbons and TV in the Atacama soils has also been reported elsewhere (16).

Another iron-containing soil used as a Mars analog in the NASA Mars 1 mission was oxidized. The main component of this soil is malonic acid, known as pyruvate. Iron is a major component of Mars soil. However, the volcanic soil has malonic acid and IR spectral properties that are characteristic for malonic acid. Malonic acid is determined by matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) in addition to the major inorganic elements in the soil (see Table 1).



**Fig. 3.** Gas chromatograms of the volatile fraction of a 300-ug sample of organic matter (in soil after the removal of the inorganic matrix). The chromatogram shows 13 peaks labeled 1 through 13. The peaks are identified as follows: 1, malonic acid; 2, malonic acid; 3, malonic acid; 4, malonic acid; 5, malonic acid; 6, malonic acid; 7, malonic acid; 8, malonic acid; 9, malonic acid; 10, malonic acid; 11, malonic acid; 12, malonic acid; 13, malonic acid.



**Fig. 4.** Representative gas chromatograms of the total organic acids (Fig. 3) that were separated by size exclusion chromatography (SEC) and detected as organic acids (Fig. 4) using a modified IV GC or volatile organic compound (VOC) detector. SEC was performed using a 100 Å Styrag HR5E column (150 × 2.1 mm) and a Styrag HR5E column (150 × 2.1 mm) in series. The flow rate was 1 mL min<sup>-1</sup> using a Styrag 830 pump. The oven temperature was 30°C. The detector was a modified IV GC or VOC detector. The IV GC detector was a modified IV GC detector with a modified IV GC detector. The VOC detector was a modified VOC detector with a modified VOC detector. The IV GC detector was a modified IV GC detector with a modified IV GC detector. The VOC detector was a modified VOC detector with a modified VOC detector.

the bulk temperature of the soil at the Viking landing site (19). Because the soil is lower than at 10 m depth, it is not surprising that it contains organic material at 1.00–1.50 µg of C per gram of soil (Table 1) and microorganisms (20). Like the parent, containing soil, no organic acids were detected with the Viking TV GC MS protocol. If the undetectable volatile organic acids present in the Mars 1 soil contain an aliphatic structure, they are not detectable extraction, and then the soil was treated with steam and in different concentrations, the volatility of the organic acids was greatly increased and was detected by IV GC due to the higher volatility of the organic acids in the soil (see Fig. 4).

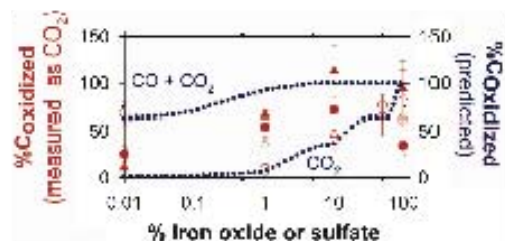
The results in Table 1 show two iterations of the Viking TV GC MS for the detection of organic material 1 and when organic acids are present at low level extracting substances. The temperature reached by Viking up to 90°C may be made equal to reduce the organic. The limitation of the Viking instrumentation was recognized but unavoidable (21) and its implications for detection of organic has been explained (22). This is a second direct result in the soil in Table 1 that appears to be due to an interaction of iron in the soil with the organic during TV. The results of the parent and paleosol soils suggest that during TV there is an oxidative reaction of the organic catalyzed by the iron in the sample. To investigate this effect we have constructed a chemical model and an associated set of experimental simulations to determine the effect of iron compounds on 1.00 µg of C per gram of soil from a carbonate matrix using thermal heating (Fig. 5) where the results of both the theoretical model and the experimental simulations. The thermochemical model predicts that the thermally stable molecules are Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The lower and upper dotted lines indicate the predicted conversion to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the sum of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectively. In the experimental simulations, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was not detected by TV GC MS, possibly because it was easily oxidized to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by the water molecules absorbed in the mineral matrix from the ambient humidity. However, the oxidation of steam and to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> falls within the predicted range, indicating that the organic acids were oxidized by TV GC MS with sample containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iron in the form of oxides or sulfate salts. A specific result is obtained at 90°C if the samples contain higher levels of steam and 1–1.50 µg of C per gram of soil, then the oxidation of the organic does not go to completion in the TV step and several

organic fragments are detected by IV GC MS. Therefore, the degree of oxidation of organic molecules by iron compounds in the soil is not linearly dependent on sequentially TV GC MS per se and an adequate tool for the study of organic acids with low levels of organic and high iron content, as is expected on Mars. If the organic material is separated from the inorganic matter by water or organic solvent extraction and then the dried residue is subjected to TV GC MS, a variety of organic compounds are detectable (see Fig. 5).

Because carbon dioxide was replaced by hydrogen in some Viking TV GC MS experiments, we have investigated whether hydrogen would have oxidized the remaining iron in the iron species present in the reaction and the iron content in the soil or Mars is determined by water chemistry, spectroscopy, and based on this it was inferred that Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decomposes (23) at the soil at both Viking landing sites (24). Our theoretical analysis shows that at the Viking temperatures (100–90°C) the reaction of hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by hydrogen is thermodynamically favored because in the gas phase the dissociation of molecular hydrogen to atomic hydrogen is not easy step to reach, the reaction is strongly slow at higher temperatures (25–26°C). However, it is known to catalyze its own reduction to water (H<sub>2</sub>O) via magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the presence of hydrogen according to the following reactions:



and



**Fig. 5.** Conversion of 1.00 µg of C per gram of soil to CO<sub>2</sub> by TV GC MS in the presence of iron compounds (see experimental data) and dotted lines are predicted conversion to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the sum of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectively. The dotted lines are predicted conversion to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the sum of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectively.

<sup>1</sup>These are Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, FeS, FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>S, FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, FeS<sub>3</sub>, FeS<sub>4</sub>, FeS<sub>5</sub>, FeS<sub>6</sub>, FeS<sub>7</sub>, FeS<sub>8</sub>, FeS<sub>9</sub>, FeS<sub>10</sub>, FeS<sub>11</sub>, FeS<sub>12</sub>, FeS<sub>13</sub>, FeS<sub>14</sub>, FeS<sub>15</sub>, FeS<sub>16</sub>, FeS<sub>17</sub>, FeS<sub>18</sub>, FeS<sub>19</sub>, FeS<sub>20</sub>, FeS<sub>21</sub>, FeS<sub>22</sub>, FeS<sub>23</sub>, FeS<sub>24</sub>, FeS<sub>25</sub>, FeS<sub>26</sub>, FeS<sub>27</sub>, FeS<sub>28</sub>, FeS<sub>29</sub>, FeS<sub>30</sub>, FeS<sub>31</sub>, FeS<sub>32</sub>, FeS<sub>33</sub>, FeS<sub>34</sub>, FeS<sub>35</sub>, FeS<sub>36</sub>, FeS<sub>37</sub>, FeS<sub>38</sub>, FeS<sub>39</sub>, FeS<sub>40</sub>, FeS<sub>41</sub>, FeS<sub>42</sub>, FeS<sub>43</sub>, FeS<sub>44</sub>, FeS<sub>45</sub>, FeS<sub>46</sub>, FeS<sub>47</sub>, FeS<sub>48</sub>, FeS<sub>49</sub>, FeS<sub>50</sub>, FeS<sub>51</sub>, FeS<sub>52</sub>, FeS<sub>53</sub>, FeS<sub>54</sub>, FeS<sub>55</sub>, FeS<sub>56</sub>, FeS<sub>57</sub>, FeS<sub>58</sub>, FeS<sub>59</sub>, FeS<sub>60</sub>, FeS<sub>61</sub>, FeS<sub>62</sub>, FeS<sub>63</sub>, FeS<sub>64</sub>, FeS<sub>65</sub>, FeS<sub>66</sub>, FeS<sub>67</sub>, FeS<sub>68</sub>, FeS<sub>69</sub>, FeS<sub>70</sub>, FeS<sub>71</sub>, FeS<sub>72</sub>, FeS<sub>73</sub>, FeS<sub>74</sub>, FeS<sub>75</sub>, FeS<sub>76</sub>, FeS<sub>77</sub>, FeS<sub>78</sub>, FeS<sub>79</sub>, FeS<sub>80</sub>, FeS<sub>81</sub>, FeS<sub>82</sub>, FeS<sub>83</sub>, FeS<sub>84</sub>, FeS<sub>85</sub>, FeS<sub>86</sub>, FeS<sub>87</sub>, FeS<sub>88</sub>, FeS<sub>89</sub>, FeS<sub>90</sub>, FeS<sub>91</sub>, FeS<sub>92</sub>, FeS<sub>93</sub>, FeS<sub>94</sub>, FeS<sub>95</sub>, FeS<sub>96</sub>, FeS<sub>97</sub>, FeS<sub>98</sub>, FeS<sub>99</sub>, FeS<sub>100</sub>.

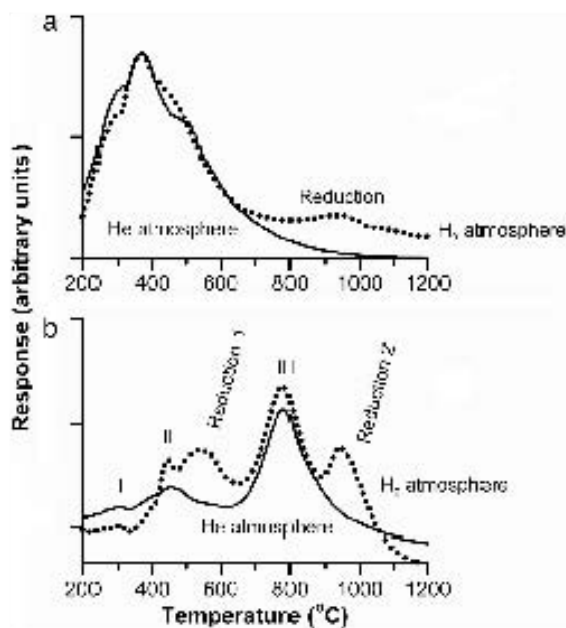


Fig. 6. All ion current curves for water vapor as a function of temperature for the NASA Mars 1 mass spectrometer and, from the flux to  $10^{-10}$  torr, for the Mars 1 mass spectrometer. Values for water vapor are based on the values for experiments for  $10^{-10}$  torr of water vapor.

This process takes place at temperatures of  $1400^{\circ}\text{C}$  (2) (3) but the reduction is kinetically controlled by hydrogen pressure (2) and temperature (2, 3, 4, 5). We have experimentally studied the reaction of hydrogen to water by the Mars 1 power in the NASA Mars 1 reaction cell and similar to the temperature range from  $300^{\circ}\text{C}$  to  $1200^{\circ}\text{C}$ . The hydrogen pressure in the TV chamber was 6.4 atm (1 atm =  $10^5$  Pa). It was higher than that used in the Viking experiments (1) (2) (Fig. 6a) shows the evolution of water vapor from heating the NASA Mars 1 reaction cell and similar to helium and hydrogen atmospheres by TV MS. At temperatures between  $300^{\circ}\text{C}$  and  $600^{\circ}\text{C}$ , there is a broad peak in both experiments that originates from the desublimation of the mineral phases of the soil and similar. However, at temperatures of  $500^{\circ}\text{C}$  there is a significant enhancement in the production of water in the presence of hydrogen reaching a maximum at  $900^{\circ}\text{C}$ . This water originates from the reaction of hydrogen catalyzed by hematite. This would be consistent with a new source of the production of hematite, where the highest reaction rates occur at temperatures  $600^{\circ}\text{C}$  to  $900^{\circ}\text{C}$  (2).

We also studied the evolution of hydrogen to water by passive ion. Our thermodynamic analysis shows that at the Viking temperature ( $1200^{\circ}\text{C}$ ) the reaction of hydrogen to water by passive ion is thermodynamically favored (Fig. 6b) shows the evolution of water vapor from heating passive iron in the Mars 1 cell in helium and hydrogen atmospheres by TV MS. In both experiments, there are three peaks at  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$ , and  $900^{\circ}\text{C}$  that originate by the stepwise desublimation of  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Each step involves the loss of two hydrogen molecules resulting in the formation of  $\text{CO}$  and the evolution of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . (1) In the presence of hydrogen, there are two additional water peaks caused by the reaction of passive hematite at  $700^{\circ}\text{C}$  and  $900^{\circ}\text{C}$ , respectively. The soil reduction corresponds to the decomposition of hematite into magnetite

and (2) active hematite reduction and desorption according to the following reaction:



The second reaction is due to reaction of magnetite with hydrogen according to Eq. 2.

The above experiments clearly demonstrate that during iron catalyzed reaction to hydrogen atmospheres in the Viking TV GC MS do not occur, the reducing power of the  $\text{Fe-O}$  present in the reaction cell at both Viking Landing sites. For passive soil soils, such as those found in the Mars 1 reaction cell, only a slight modification does occur as a result of heating to  $900^{\circ}\text{C}$  in the presence of hydrogen.

**Conclusions**

Our results indicate the interpretation of the Viking TV GC MS data. The fact that no organic molecules were released by the analytical treatment during the analysis of the Mars 1 soil does not demonstrate that there was no organic material on the surface of Mars because it is possible that they were too refractory to be released at the temperatures achieved or were evolved during the TV step by the iron present in the soil. The release of  $10^{-10}$  torr of  $\text{CO}_2$  by TV from  $300^{\circ}\text{C}$  to  $900^{\circ}\text{C}$  in the Viking analysis (2) may indicate that an oxidation of organic material took place. The water that evolved in the reduction experiments (1) (2) (3) could be associated with the evolution of hydrogen present in the organic matter by the iron present as well as water present in the soil. The detection of  $\text{CO}_2$  during heating of reaction samples in the TV GC MS experiments suggests a major change in the experimental procedure of the treatment. In all samples analyzed by TV GC MS experiments on the Viking 1 Landing site in two or more experiments with two samples of the Viking 1 soil, the reaction cell was heated to a  $^{\circ}\text{C}$  atmosphere. However, in the latter gas for the gas chromatograph was not used to avoid the possible catalytic or thermal induced reaction of organic material possibly present in the sample. (2) However, in an effort to lower the cell, then used for the two Viking components, it was used in two sample experiments (2). The reason for the II was the gas chromatograph cannot gas and the soil hydrogen present in the sample, over time (2) data that thermodynamic analysis shows that at the Viking temperatures ( $300^{\circ}\text{C}$  to  $900^{\circ}\text{C}$ ) the reduction of iron made by hydrogen is thermodynamically favored because our experimental data indicate that the reaction is kinetically controlled and does not occur at temperatures of  $500^{\circ}\text{C}$ . Therefore, it seems unlikely that hydrogen could have reacted with the reducing power of the  $\text{Fe-O}$  present in the reaction cell. The  $\text{CO}_2$  release from the thermal treatment of the reaction cell could have also originated from an organic source, such as carbonates (2); however, carbonate minerals do not seem to be important in the reaction environment (2). Thermal IR spectra of the reaction surface indicate the presence of small organic features (2) (3) (4) (5) or carbonates, specially dominated by magnetite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (6) because magnetite tends to decompose into magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ) and  $\text{CO}$  at  $1000^{\circ}\text{C}$  (7) and considering that the amount of  $\text{CO}_2$  released in the reaction cell did not change from  $300^{\circ}\text{C}$  to  $900^{\circ}\text{C}$  (2) we can conclude that the effect of magnetite in the reaction cell of Viking Landing Site 1 was negligible. Certainly most of the  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  detected by the Viking TV GC MS was released from desorption from the soil as expected (2). We are concluding that some features could have been formed from oxidation of organics. Therefore, the question of whether organic compounds and water source of the ground Mars was not conclusively answered by the organic analysis experiment carried out by the Viking 1 lander. Further

CHEMISTRY





## Characterization of Organics, Microorganisms, Desert Soils, and Mars-like Soils by Thermal Volatilization Coupled to Mass Spectrometry and Their Implications for the Search for Organics on Mars by Phoenix and Future Space Missions

Rafael Navarro-González,<sup>1</sup> Enrique Siguán,<sup>1</sup> José de la Puca,<sup>1</sup> and Christopher P. McKay<sup>2</sup>

### Abstract

A key goal for astrobiology is the search for evidence of life on Mars. Because liquid water is a fundamental environmental requirement for life, the search for life on Mars has focused on a strategy known as "follow the water." Since life is made of organic molecules, a logical next step is "follow the organics." However, organics are expected to be present at very low levels on Mars, which would make their detection challenging. Viking was unable to detect organics at parts per billion (ppb), but the effective upper limit could be higher due to the low efficiency of the chemical volatilization (TV) step in releasing organics. Due to its error of  $\pm 10\%$ , TV is still the method selected for current and future NASA and ESA missions. Here, we show that when organics are present in the soil at levels above 150 parts per million (ppm), there are several characteristic organic fragments detected by TV-mass spectrometry. However, when the levels are below 100 ppm, TV markers  $C_{10}H_{16}$  and  $C_{12}H_{18}$  fragments are absent. Instead, nitric oxide (NO) is produced and can be used to determine quantitatively the organic content if the C/N ratio is determined. An atmospheric NO<sub>2</sub> (or nitrous oxide) would release NO by TV at distinctive temperature regimes that would not overlap with the organic nitrogen content. Therefore, we suggest that monitoring NO provides the best chance for Phoenix and other future Mars missions to detect nitrogen-containing organics in the soil on Mars. **Key Words:** Astrobiology—Mars—Mass spectrometry—Organic matter—Planetary instrumentation Astrobiology 9, 783–788

### Introduction

The Mars Environmental Transport System is understood whether Mars was, is, or could be a habitable world (Sagan, 1961). A key environmental requirement for life is the presence of liquid water; consequently, the search for life on Mars has focused on a strategy known as "follow the water." This has involved geological (Fisher, 1966), geochemical (Mason *et al.*, 1966), and geochemical (Klingenberg *et al.*, 1968) studies of Mars that have investigated the history of water on that planet. A key element in the search for evidence of life is the detection of organic material—their composition, and release, organic molecules, which are the universal marker for biology (Miller, 1966). However, just as water does not necessarily mean life, the presence of organics does not necessarily imply a biological

source. The detection of organics on Mars would, nevertheless, be an important indicator of a past discovery (Fisher, 1967) in that its presence would help to select locations for future experiments to detect life itself. In the late 1960s, the Viking mission considered all these approaches to search for life: either the direct search for organics and amino acids (Fisher *et al.*, 1968). Using three screening cameras, the Viking orbiter conducted a full-scope study of the Mars surface (Sagan *et al.*, 1967; Sagan, 1967) and, with thermal volatilization (TV) coupled to a gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS), the Viking lander conducted a search for organics in the soil (Klingenberg *et al.*, 1967). The lander attempted the direct detection of life with three bioassay experiments (Fisher *et al.*, 1967; Lewis and Sagan, 1967; Ollas and Bostell, 1967).

In several applications, the standard methods for quantitative determination of total organic carbon (TOC) in

<sup>1</sup>Departamento de Química de Ciencias Exactas, Físicas, y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Avda. Cerro de Reyes, Córdoba, Argentina.  
<sup>2</sup>Space Science Division, NASA Ames Research Center, Moffett Field, California, USA



## CHARACTERIZATION OF ORGANICS, AMINOACIDS, AND SOILS BY TV-MS

709

## Materials and Methods

## Samples

All chemicals were of the highest purity commercially available and obtained from Sigma-Aldrich, Merck Chemicals, or both. Field samples for molecular biology, DNA/RNA was obtained from bacteria with the following genotype: *E. coli* (ATCC 25922), *S. aureus* (ATCC 29213), *M. luteus* (ATCC 33559), *S. pneumoniae* (ATCC 49619).

Ammonia soils were collected in the Llaneros Sector of the dry valley in the Michoacán area in January 1997 and were the gasses from the Obispo Mound in the Cuicatlan Mountains of the Transantarctic belt in January 1996. Sample W20 was collected by J.H. Cameron in the Cordoba Range in the west of the Transantarctic belt in November 1989. Other samples were collected as follows:

- La Jolla, Para. in April 2001 (C0406) Is 1C215X, 72261W<sub>2</sub>
- Yungay, Chile, in October 2002 (A17233A) 21146X, 189816W<sub>2</sub>
- La Jolla, Chile, in October 2002 (A18222) 20715X, 189858W<sub>2</sub>
- El Mojón Desert, in May 2002 (D102-10) 301281X, 189811W<sub>2</sub>
- El Mojón Desert, Egypt, in October 2001 (S1004) 219115X, 2211756W; (S1005) 2211757X, 2332175W; and (S1006) 2110764X, 2330121W

Ice-free containing soils were collected from the headwaters of the Rio Tinto in Spain (S1010), 301121X, 2331100W in August 2001 and the Famoso Valley in California (S1014) 2030225X, 1898341W in December 2001. All soil samples were collected from the surface to a depth of approximately 10 cm. In addition, another ice-containing soil used was the NASA Mars-1 meteorite and asteroid from the Johnson Space Center in Texas, a well-studied fossil known as palaeosol from a crater one south of Mars: So. Haman

## TV-mass spectrometry

Approximately 10 mg of sample inside a quartz tube with a helium atmosphere was subjected to a thermal treatment from 30°C to 1000°C with a heating rate of 20°C/min in the center of a pyrolytic oval furnace-type pyrolyzer probe (Quattro 3000 from CTR Analytical, Inc.). The gases and volatiles released from the sample by TV were transferred to a helium stream at 25°C into a HP quadrupole MS (9990) operating in electron impact mode at 70eV with a resolution of 1 mass cycle/charge (ratio per unit). The mass analyzer was scanned from  $m/z$  10 to 110 at a rate of 10 scans per second. The electron impact chamber and the quadrupole were maintained at 200°C and 150°C, respectively. The nominal resolution of the mass analyzer is 4000 (ppm of low-abundance ions).

## TV-gas chromatography-mass spectrometry at 500°C and 1000°C

Soil (100 mg), contained in a quartz tube was subjected to a 2° process from 150°C to 700°C with a heating rate of 10°C/min. The gases and volatiles released by the thermal treatment were maintained in the TV chamber that was kept

at 200°C. One minute after the sample reached 700°C, all the gases and volatiles released were transferred to a helium stream at 25°C into a GC coupled to a quadrupole MS for analysis. Then the TV chamber was closed, and the soil sample was subjected to further thermal treatment: 30° 150°C with a heating rate of 20°C/min. The gases and volatiles released by the second thermal treatment were maintained in the TV chamber at 25°C. One minute after the sample reached 1000°C, all the gases and volatiles released were transferred to a helium stream at 25°C into a GC coupled to a quadrupole MS for analysis. A HP GC 9990 series was used equipped with Varian CP-FlexWAX Q fused-silica 30m long 0.25mm inner diameter column. The column temperature was initially performed at 50°C for 7min and then with a heating rate of 10°C/min<sup>-1</sup> up to 200°C, and finally isothermal for 3min. The carrier gas used was helium with a flow of 1 ml/min<sup>-1</sup>. The GC was interfaced at 25°C into a HP quadrupole MS with use of conventional conditions described in TV mass spectrometer. The analysis of gases and volatiles obtained by each thermal treatment were separated into individual components by gas chromatography, and each compound was identified by its characteristic electron impact mass fragmentation pattern at 70eV with use of the NIST mass spectral library.

## Results

## TV-mass spectrometry of pure substances and microorganisms

Table I summarizes the appearance of volatilization and decomposition ( $m/z$ ) of pure organic compounds and microorganisms and compares the main mass fragments detected by mass spectrometry with those observed by other groups that use of the main mass detector. Several types of organic substances were investigated, such as carbonic acids, hydrocarbonic acids, dicarboxylic acids, amino acids, amides, phosphates, pyridines, nucleotides, nucleosides, nucleotides, nucleic acids, polypeptides, polynucleotides, and polymeric aromatic hydrocarbons. In addition, field DNA was subjected to TV mass spectrometry. Most organic compounds thermally decompose between 120°C and 500°C, some are unstable (e.g., thermally stable at the treatment range and decompose at much higher temperatures 100°-1000°C), such as carbonates, such as carbonic acid and nucleic acid bases. Some organic compounds, particularly phosphoglycans, show low decomposition rates between 200°-500°C and 500°-1000°C. The most characteristic mass fragments of organic compounds and microorganisms are 17, 27, 28, 30, 41, 42, 43, 57, 70, 91, 93, 96, 101, and 117. These mass fragments originate from various fragmentation of the parent molecules formed by the thermal process as well as their temperature in the MS ionization chamber, which results in additional secondary mass fragments. The electron energy used was 70eV for electron impact ionization, a value usually used in mass spectrometry because the low kinetic wavelength of the electrons matches the length of typical bonds in organic molecules several Å long, consequently, the energy transfer to organic matter molecules is increased, which leads to the cleavage of covalent bonds and fragmentation. Additionally, mass spectra libraries compiled by spectra of pure compounds spectra at 70eV are compared. At lower electron energies,

TABLE I. TVMS DATA FOR FIVE SUBSTRATES AND MIXTURES IN SOIL

Substrate	Formula	$t_{1/2}^a$	Major ions detected in soil
Urea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	211-268	15:106, 12:126
Carbamate	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	171-351	11:106, 13:116, 15:106
Urethyl urea	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	268-288	11:106
n-Valamine	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$	288-308	11:106, 36:116
Ureid	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	97-126	15:106, 11:99, 26:126, 10:126, 12:106, 11:206, 27:126, 36:126, 29:126, 36:126
Acetone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	157-126	27:106, 29:106, 32:116
Acetamide	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	268-327	11:106, 13:106, 111:126, 11:116, 16:116, 13:106
malic acid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	288-608	11:106, 39:106, 55:106, 13:126, 11:116
Sodium benzoate	$\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	276-726	26:106, 27:126, 32:126, 31:116
n-Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	212-306	11:106, 13:126, 33:106
Urease	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	288-186	15:106, 11:126, 13:106, 36:126, 33:126, 13:126, 29:126, 17:126, 39:126, 13:126, 12:126, 8
Urease Fertilizante	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	288-306	101:106, 27:106, 10:106, 11:126, 30:106, 26:106, 11:126
Guanine Fertilizante	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$	57-126	26:106, 121:106, 27:106, 62:126
		288-186	11:106, 29:106, 13:106, 17:106, 33:106, 36:112
		57-126	26:106, 121:106, 62:126
Phosphoric	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	268-326	15:106, 11:106, 17:106, 16:126
Phosphoric	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	288-186	15:106, 11:106, 17:106, 16:126
Citric acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	288-351	11:106, 66:126, 65:126
Rockwell A	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	287-626	11:106, 66:126, 65:126
Nitrosamine sodium dihydroxide	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	288-186	101:106, 27:106, 10:106, 9:106, 26, 7, 11, 11:106
Protein	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	283-323	101:106, 101:106, 66:126, 67:116, 101:106, 126
Polysaccharide	$\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7$	288-126	29:106, 27:106, 31:126, 26:126
DNA isolated from <i>Staph. aureus</i>		288-386	29:106, 11:106, 27:106, 16:116, 121:106, 17:106, 61:116, 16:116, 11, 39:116, 26:106, 13, 13, 9, 123
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$		57-126	26:106, 62:126
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$		288-386	11:106, 27:126, 13, 17:126, 16:126, 7, 11, 11:106, 11:106, 29:126, 13:126, 10, 12:116, 126, 62:106

<sup>a</sup>Temperature of incubation and desorption: 30°C. Some samples did not have their desorption data.  
In parentheses in green for parent ions, absence of a colon sign indicates peaks not detected in soil, absence from the list in red indicates parent ions not detected in soil, absence from the list in blue indicates parent ions not detected in soil, absence from the list in black indicates parent ions not detected in soil.

the electron impact ionization of molecules is significantly reduced, which results in more ions but with poorer identification of the parent molecules. An alternative approach to identify the parent molecules without loss of ion intensity and reduced fragmentation of parent molecules is to use a softer ionization method such as chemical ionization combined to ion-molecule reactions (Naranjo-González *et al.*, 1998; Molero *et al.*, 1998). However, the MS of the Florina landfill, and the MS of the Mass Science Laboratory and facilities across, will use electron impact ionization with an energy of 70 eV. However, as the Florina landfill does not have a GC for the separation of a complex mixture into molecules, compounds for their identification by mass spectrometry, the evolved gases will also be treated with electrons of lower energy (< 70 eV) to help identify the volatile final products that are produced by the TV process.

**TV data selectivity of final soil**

Total organic carbon in soil was varied from 10 to 100 ppm C, whereas in each soil it varied from 11 to 100 ppm C. Nevertheless, the organic or organic components by TV mass spectrometry is not correlated with the amount of organic matter present originally in the soil, as the levels of 10X (1-100 ppm C) and in general soils (see Table 2). Figure 2a shows the TVMS trace for the Arizawa soil sample Ar-26 with the 1-stroke filter in its use of the Tamsameter built in Asturias. This sample is of particular interest because it was one of the parent's soil samples for the 4 long-term intervals; this was the only terrestrial sample used by Villeg that did not contain organic detectable by TV gas chromatography-mass spectrometry (Sherman and Lovels, 1998), and yet gave a positive result for the

CHARACTERIZATION OF ORGANIC, AMINOACIDS, AND SOILS OF TY-MS

717

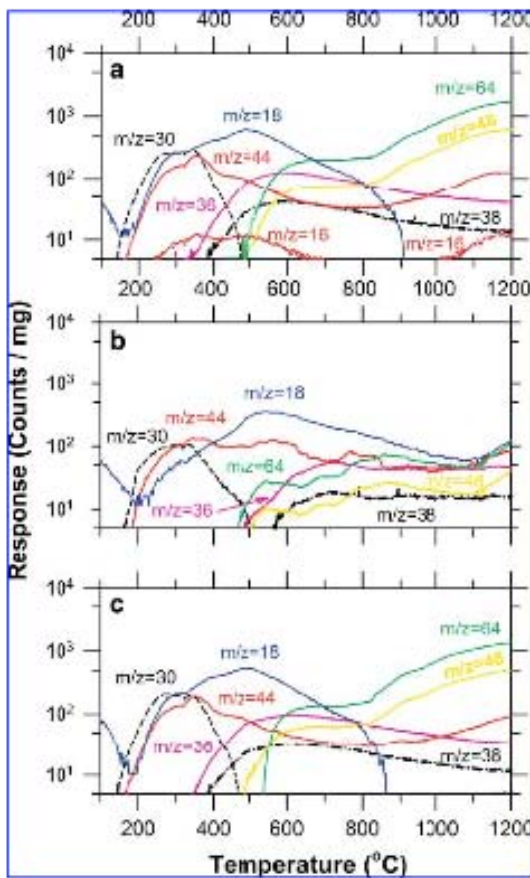
Table 2. TV-MS Data for Different Soils and Manure Soils

Soil name	100% <sup>a</sup> C	25% C N	50% C N	Mass ions fragments m/z
<b>Coal derived</b>				
Craback Hill Soil 724	67 30	25	63	61 (0%), 81 (17), 91 (21), 97 (17), 11, 39 (3), 50 (3), 79 (2)
Linnens Forest	77 30	28	69	61 (0%), 113 (19), 61 (23), 97 (22), 149 (2), 39 (2), 50 (4)
Garner Mixed	77 30	28	14	61 (0%), 81 (18), 91 (29), 113 (26), 39 (13), 50 (7), 39 (3)
<b>Waste derived</b>				
La Vera	77 30	21	63	61 (0%), 39 (7), 81 (7), 91 (21), 50 (17), 11 (6), 39 (3)
Vauger	77 30	29	62	61 (0%), 81 (7), 113 (9), 91 (12), 39 (2), 50 (1), 39 (1), 11, 29
La Verde	67 11 <sup>b</sup>	29	67	61 (0%), 91 (30), 91 (11), 69 (2), 11, 61, 29, 16 (1), 11, 19
<b>Hay derived</b>				
Linnens SWS-01	37 30	23	37	61 (0%), 91 (24), 61 (2), 19 (1), 16, 26, 37
Linnens SWS-02	37 30	22	37	61 (0%), 91 (28), 37 (2), 16, 26 (1), 11, 19
Linnens SWS-03	67 20	20	37	61 (0%), 91 (6), 61 (2), 26, 26, 16 (1), 11
Manure WS-02-1 <sup>c</sup>	119 30 <sup>d</sup>	28	93	61 (0%), 91 (29), 11 (26), 11 (2), 29 (2), 34, 19 (2), 30
<b>Manure soils</b>				
Mc Intire (M01-01)	133 <sup>e</sup> 113 <sup>e</sup>	23	111	61 (0%), 81 (4), 91 (17), 113 (16), 29 (1), 32, 30 (1), 11, 11
Parade Valley (P01-04)	117 30 <sup>e</sup>	27	73	61 (0%), 81 (12), 91 (22), 113 (9), 39 (1), 39, 30 (1), 11, 29, 11
NASA Mass-I manure soil	130 <sup>e</sup> 113 <sup>e</sup>	23	112	61 (0%), 113 (30), 91 (16), 11 (2), 29 (1), 34 (1), 11

<sup>a</sup> In parentheses is given the actual ratio of carbon to nitrogen contained in the most abundant mass ion in the spectrum. Step IV: 15% C, a ratio that increases on relative to some percent in the abundance, the abundance of the most abundant mass ion.

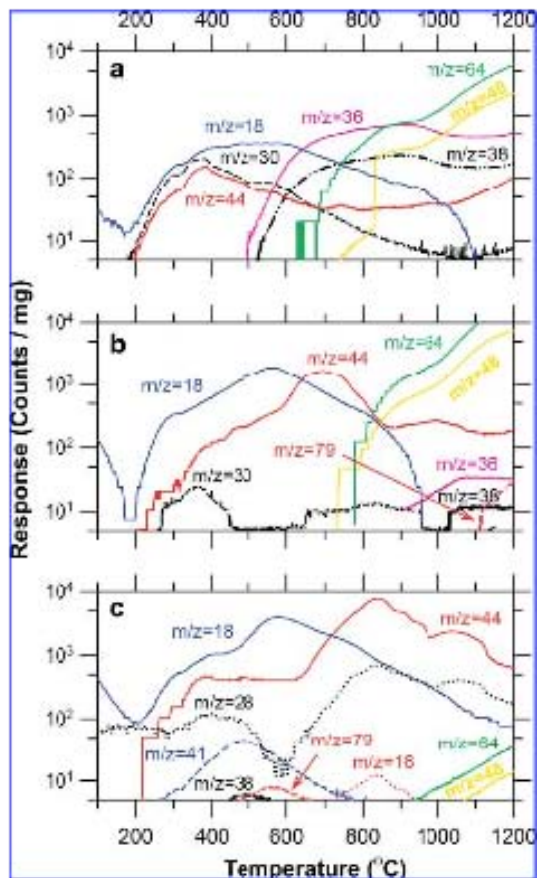
above, whose spectrum shows two main peaks. Subsequent analyses have shown that the soil contains primarily unamorphous coal, except with XX' values ranging from 1.1 to 0.8 mg/g C, a  $\delta^{13}C$  value of -21.4‰ (Amato et al., 1998; and some low levels of amino acids (Amato et al., 1998). The TV-MS trace for this sample shows the absence of the following major mass fragments: m/z 16, 14, 30, 26, 44, 11, 44, and 64 at 200°C (Table 2). There are several possible chemical assignments for these masses. A possible method to identify the nature of the parent mass fragments is to lower the electron energy in the ionization chamber of the MS, as planned for the Phoenix mission. However, this results in loss of sensitivity. Therefore, we decided to use gas chromatography mass spectrometry to separate the final stable products formed by thermal decomposition and identify them by their characteristic MS fragmentation patterns at 200°C. The final stable products released from a 100°C TV trace were identified: 130, 104, and 80 (100°C). In the last step, the following products were detected in order of decreasing concentration: carbon dioxide, water, acetic, water, formic, methane, ethane, and nitrous oxide. In the second step, the products were water, carbon dioxide, and sulfur dioxide. The masses detected for each of these products included the molecular ions as well as their typical electron impact fragments at 200°C. Mass 39 originates from water escaping in the course of dehydration processes that is found in soil minerals in two bioceramically efficient mechanisms, for example, by adsorption sites on the different surfaces of the structure (39 (1)) or by coordination sites around certain cations of the soil structure (200°C). A final reaction could originate from the evolution of organic matter obtained by the mineralization of fragments greater than 30°C. Mass 30 is released in the temperature range 137-177°C with two maxima: one centered at 50°C and the other centered at 103°C, and arises mainly from  $N_2O$  and, to a lesser extent,  $CO_2$ . The four masses (mass 34, 11, 30, 19) is expected from the

thermal evolution of nitrous-containing systems present in the soil of Amato et al., 1998. Masses 30 and 19 have similar thermal properties with a relative abundance of 3 to 1, respectively, being evolved at temperatures around 50°C, reaching a maximum at ~60°C, and then decreasing monotonically to 150°C. There are several possible assignments for these masses: for example, it is more than for one due to the formation of  $H^{13}C$  and  $H^{15}C$  acetylene. IR1 was not resolved by gas chromatography mass spectrometry because it was decomposed in the GC column. Hydrogen chloride (HCl) is likely to originate from the thermal degradation of  $CaCl_2$  salt in the sample. Mass 11 forms in the temperature range from 100°C to 120°C and exhibits four maxima centered at 33°C, 36°C, 137°C, and 173°C. The main source for this mass is  $CO_2$  and, to a lesser extent,  $N_2O$  at 1-100°C and  $CO_2$  at higher temperatures. There are two possible sources for the release of  $CO_2$  in the thermal treatment of soils: soil evolution of organic matter decomposition (60% of Amato, 1998) and the thermal decomposition of carbonates at temperatures > 100°C (Palmer et al., 1998). Finally, masses 61 and 19 have similar thermal behaviors, being evolved from 100°C to 120°C, reaching two maxima at 100°C and 110°C, they originate from the electron impact ionization of sulfur dioxide ( $SO_2$ ), which generates 61, 94, 100, 102, 104, and 106 (14, 16, 18, 20, 22). Sulfur dioxide mainly originates from the thermal degradation of soil sulfates. Therefore, TV mass spectrometry reveals the presence of the major organic cations of Amato's soil, No. 72b, for example, carbon, nitrogen, oxygen, sulfur, and chlorine. Surprisingly, there were no distinctive organic fragments detected by TV mass spectrometry despite the presence of 67% organic organic carbon. In fact, methane, methanol, and acetone was detected by gas chromatography mass spectrometry at 100°C, but its identity was masked by atomic oxygen ( $O^+$ ),  $CO_2$ , which arises from the electron impact ionization of  $CO_2$ ,  $H_2O$ , and  $NO_2$  by TV mass spectrometry. Other organic and inorganic masses have been investigated from



**FIG. 1.** TV-MS traces are solid lines; soil in Antarctica (a) Colwell filter in the top of the International Bed core 73a, (b) Llaneros, former Dry Valley, and (c) Otari Mass in the Casanova Mountains. Chemical properties of soils: (a) 100 ppm organic C, a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -21, and a C/N ratio of 15; (b) 20 ppm organic C, a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -25, and a C/N ratio of 45; and (c) 17 ppm organic C, a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -25, and a C/N ratio of 17.

Llaneros, former of the Dry Valley in the McMurdo area (Fig. 1b) and from the Otari Mass in the Casanova Mountains of the Transantarctic Bed (Fig. 1c). These soils are characterized by 20 ppm organic C, a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -25, and a C/N ratio of 45 for the Dry Valley soils, and 17 ppm organic C, a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -25, and a C/N ratio of 17 for the Otari Mass soil (Navarro-González *et al.*, 2006). These particular samples were not tested for microorganisms, however, it is known that Antarctic soils contain low levels of bacteria (i.e.,  $10^2$  to  $10^3$  viable-forming units per gram), moisture, and age of soil and, thus, 2000 TV-MS traces for these samples indicate the release of the following major ions components: 18, 30, 36, 44, 64, 79, and 84 (Table 2), and their trends are remarkably similar to Antarctic soil (Fig. 1b). In all cases, these microorganisms of organic fragments released by TV mass spectrometer.



**FIG. 2.** TV-MS traces for temperate forest soils: (a) La Torre, (b) Yungas (18100-70), and (c) Las Juntas (1805-20), Atacama. Chemical properties of soils: (a) 20 ppm organic C, a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -21, and a C/N ratio of 7.9; (b) 20 ppm organic C, a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -25, and a C/N ratio of 9.2; and (c) 10 ppm organic C, a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -25, and a C/N ratio of 10.

The soil core regions of the Atacama Desert (Yungas, Chile) and La Torre, Puna, contain Micro-like soils in the surface that have excessive low levels of culturable bacteria ( $> 10^2$  viable-forming units per gram), low organic concentrations ( $< 20$  ppm C), and the presence of a non-diffusible organic carbon (Navarro-González *et al.*, 2006). The soil sample from La Juntas is characterized by a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -21 and a C/N ratio of 7.9. The TV-MS trace for this sample (Fig. 2a) indicates the release of the following major ions components: 18, 30, 36, 44, 64, and 84 (Table 2), and their trends are similar to Antarctic soils. In contrast, the soil sample from Yungas is characterized by a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -25 and a C/N ratio of 9.2 (Navarro-González *et al.*, 2006). The TV-MS trace for this sample (Fig. 2b) indicates the release of the following major ions components: 18, 30, 36, 41, 44, 64, 79, and 84 (Table 2). Their chemical nature was

CHARACTERIZATION OF ORGANICS, AROMATICAMIDES, AND SOLES BY TV-MS

709

interact with the help of gas chromatography mass spectrometry analysis of the final stable products that arise from a two-step TV process. At 300°C and 30%  $\text{H}_2\text{O}$  in the first step, the following products were detected in order of decreasing concentration: carbon oxides, water, acrylonitrile, nitrobenzene, methanol, pyrene, and toluene. In the second step, the products were carbon dioxide, sulfur dioxide, and water. The trend for mass II organic ions was found as: Acetone and La Jolla soot. There are several maxima observed at 300°C, 400°C, 480°C, 700°C, and 800°C, with the highest value at 700°C. As in Antarctic soot, mass II organics mostly from  $\text{CO}_2$  and to a lesser extent  $\text{C}_2\text{H}_2$  at 1-100°C, from  $\text{N}_2\text{O}$ . The origin of these gases must be the oxidation of organic matter at lower temperatures of about 200°C as well as thermal decomposition or sublimation at higher temperatures (Stalper et al., 2004) from soot at 200°C.  $\text{CO}_2$  could result from the decomposition or oxidation of aromatic organics that have been detected in both TV-gas chromatography-mass spectrometry at 25°C (Naranjo-Gonzalez et al., 2002; Mas, 2003) released in the two temperature regions from 250°C to 150°C and 600°C to 450°C. The main source of  $\text{N}_2\text{O}$  did not evolve from the thermal oxidation of N organics at low concentrations (Kuehling et al., 2004) and degradation of nitrate at high concentrations (Blad and Jacob, 1999; some-pollutant). An important criterion is the absence of masses 36 and 38 at much higher temperatures > 500°C. These masses are likely to originate from  $\text{H}^{13}\text{C}$  and  $\text{H}^{17}\text{O}$ , respectively. Finally, a new mass 28 was detected in the Yungas soil because the mass is released at high temperatures > 700°C, it must be of organic nature, more likely  $\text{C}_2\text{H}_2$ , which comes from the thermal decomposition of riboflavin. Finally, an organic ion was found in the Amazon Desert was recognized from La Jolla soot. This is a dominant 130 Da pyrenic organic C with a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -20 and a C/N ratio of 10.7 (Naranjo-Gonzalez et al., 2004), which is still one limited mass lower than the limit reported by Stalper and Lomonosov (1993). These soot have large amounts of carbon > 10<sup>10</sup> carbon-bearing units per gram, 20 distinct four-ring units, and a patchy distribution of plants (Naranjo-Gonzalez et al., 2004). The TV-MS may be the sample (Fig. 2) indicates the release of the following major mass fragments in  $m/z$  18, 30, 34, 41, 44, 48, and 28 (Table 2). The trend for mass II shows several maxima centered at 300°C, 400°C, 480°C, and 700°C, with the highest value at 400°C. As in other soot mixtures, mass II mainly originates from  $\text{CO}_2$  in the oxidation of organic matter at lower temperatures of about 200°C as well as thermal decomposition or sublimation at higher concentrations (Stalper et al., 2004). A main mass is also released by TV treatment of La Jolla soot, mass 34, which was identified as carbon monoxide. Consequently, the main plausible source for  $\text{CO}$  is incomplete oxidation of soil organics. An important new feature is derived to the formation of mass 34, H. ms. 29 at a low concentration region (250-280°C), which is detection of several organics recognized by gas chromatography mass spectrometry. Surprisingly, the release of this organic mass is overwhelmed by that of  $\text{CO}$ , despite the fact that they originate from organic rich soils.

Soils from the Amazon Desert also contain very low levels of organics (10<sup>10</sup> pyrenic C) that are undetectable by TV mass spectrometry (Fig. 3) as Figure 3b. In low concentrations in Amazon Desert soot, with levels of 10<sup>10</sup> ranging from 20 to

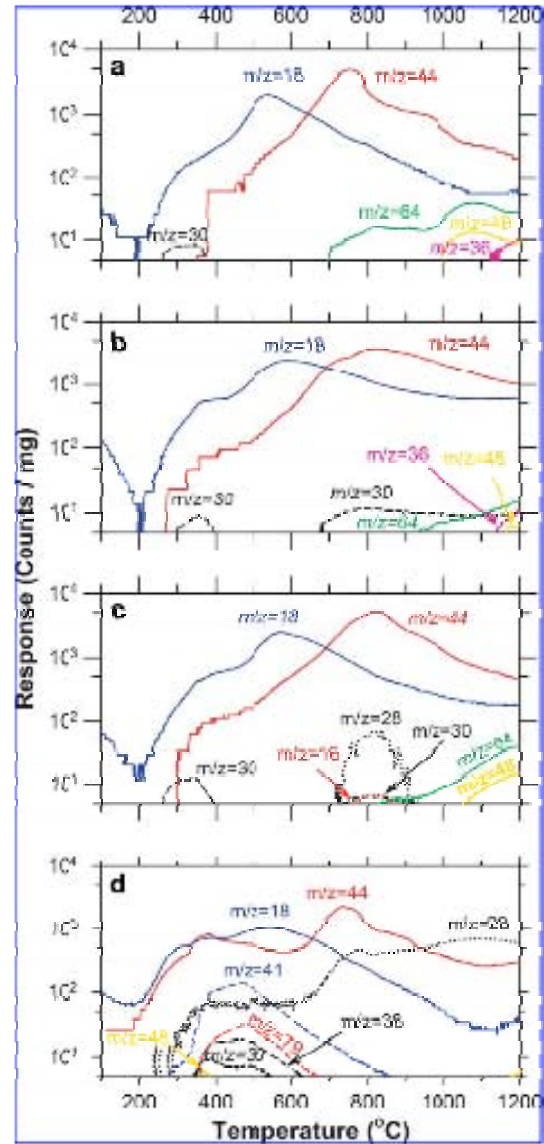


FIG. 3. TV-MS mass spectra for four different soils: Amazon Desert samples (a) SA-3-01, (b) SA-3-02, and (c) SA-3-03, as well as (d) Amazon Desert sample SA-3-04. The chemical composition of these soils are of 30<sup>10</sup> pyrenic or organic C with a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -25 and a C/N ratio of 13, the 10<sup>10</sup> pyrenic of organic C with a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -22 and a C/N ratio of 30, 10<sup>10</sup> pyrenic of organic C with a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -30 and a C/N ratio of 30, and the 10<sup>10</sup> pyrenic C with a  $\delta^{13}\text{C}$  value of -20 and a C/N ratio of 11.

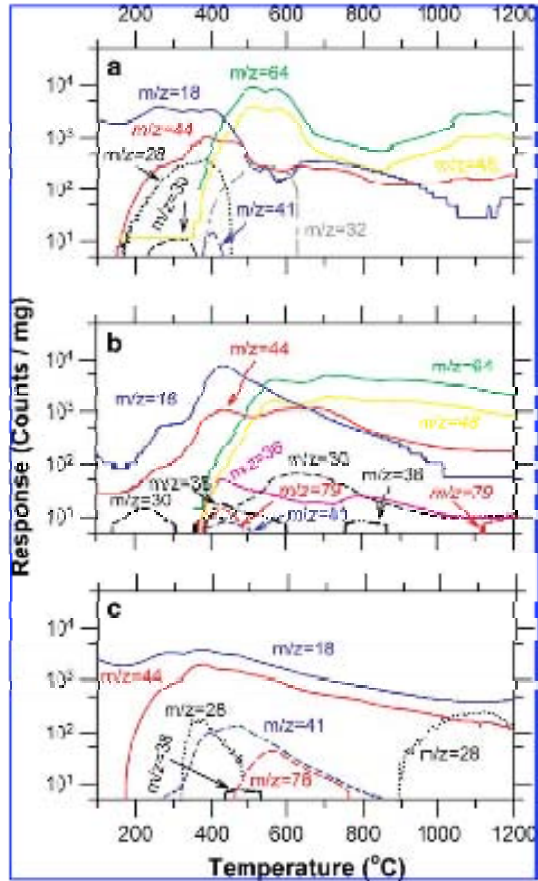
10<sup>10</sup> pyrenic are sample SA-3-01 to 10<sup>10</sup> pyrenic (sample SA-3-02, and finally both 20<sup>10</sup> pyrenic C are sample SA-3-03. The  $\delta^{13}\text{C}$  values for these samples ranged from -30 to -25 units of  $\delta^{13}\text{C}$  ratio of 30 (Naranjo-Gonzalez et al., 2004). The TV-MS data

are associated with low levels of organic content in these soils, as the amount of mass 39 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) is low (Table 2). Mass 18 is also a low molecular weight at 180 °C and 200–300 °C, which correspond to the evolution or release of low temperature and decomposition of carbohydrates at higher temperatures, respectively. The peak observed at 180 °C slightly increases with increased levels of organic in the soil. There were no organic compounds released at the 180 °C level.

The soil sample from the Mojave Desert shows high areas of 180, 190, 200 ppm C with a δ<sup>13</sup>C value of -21 and a C:N ratio of 7.1 (Navarro-González et al., 2016). These soils have large amounts of carbon. In addition, there were 19 ppm of distinct inorganic ions (Navarro-González et al., 2016), and similar distribution of plants and shrubs (Young et al., 2017). The TV-MS trace for this sample (Fig. 4a) shows the release of the following major mass fragments for m/z 18, 28, 30, 44, 41, 46, and 79 (Table 2). Mass 28 has a similar trend as that of 18. There are mass-to-charge ratios from CO and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, which result from the evolution of organic matter. Other mass-to-charge ratios, 44, 41, and 79, resulted in the temperature range of 200–300 °C as due to organic fragments released by the thermal treatment of the soil.

**TV-MS characteristics of Mojave soils**

In arid soils, low organic levels of organic (11.1% C) ppm C). In contrast to the desert soils, these high levels of organic material are not necessarily associated with TV mass characteristic (Fig. 5). The Rio Tinto in Spain is an extreme environment with a sulfur content about 40% (between 0.5 and 3.7) along the entire area and a high concentration of heavy metals, in particular iron up to 27 g l<sup>-1</sup>. From these sources, iron oxides and hydroxides, pyrite as the main occurrence by-product, which after early decomposition to pyrite (FeS<sub>2</sub>), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, goethite (FeOOH), and hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Ferdinand-Harder et al., 2013). Chemosynthetic microorganisms, including iron- and sulfur-oxidizing bacteria, can be found in high concentrations in water and sediments of the Rio Tinto (Spain) (Garduza et al., 2014). Sediments released were the breakdown of this area as characterized by XRF values at 200–100 ppm C, with a δ<sup>13</sup>C value of -21 and a C:N ratio of 1.1 (Navarro-González et al., 2016). The TV-MS trace for this sample (Fig. 4b) shows the release of the following major mass fragments for m/z 18, 28, 30, 32, 44, 41, 46, and 79 (Table 2). Mass 30 is released at very low levels in the temperature range from 200 °C to 300 °C and is due to NH<sub>3</sub> that originates by the evolution of N-organic (Kandlikar et al., 1991). Mass 46 and 41 have similar thermal properties, being released at temperatures above 300 °C, reaching a maximum at ~300 °C. These masses are due to the decomposition of cellulose (30) and CO<sub>2</sub> (41). Mass 44 has a maximum at ~300 °C and is very linear correlated to the decomposition of cellulose, which results in the formation of monomeric oxygen (28). Mass 32 also has a maximum at ~300 °C and is very linear correlated to the decomposition of cellulose, which results in the formation of molecular oxygen (32). Mass 18 increases in the temperature range from 150 °C to 1200 °C and exhibits four maxima occurred at 200 °C, 300 °C, 600 °C and 1200 °C, respectively. In these sediments, there are no carbonates as a result of the area is with a composition, mass 18 is associated mainly from the evolution of organic



**FIG. 1.** TV-MS mass traces for arid soils: Rio Tinto (RT)-46, 100 ppm C (Navarro-González et al., 2016) and Rio Tinto (RT)-41, 100 ppm C (Navarro-González et al., 2016) and Rio Tinto (RT)-46, 100 ppm C with a δ<sup>13</sup>C value of -21 and a C:N ratio of 7.1 (Navarro-González et al., 2016) and Mojave Desert (MD)-21, 100 ppm C with a δ<sup>13</sup>C value of -21 and a C:N ratio of 11.2.

matter (not CO<sub>2</sub>). As an example, soil from the Mojave and the Mojave Desert, due to the treatment of 300 °C that results from incomplete oxidation of the organic carbon to carbon monoxide. This mass is also formed in the low-temperature range (170–180 °C). Surprisingly, despite the high levels of organic in these Rio Tinto sediments, there is a low signal of mass 18, which is due to the release of organic. These results clearly demonstrate that organic are decomposed into CO and CO<sub>2</sub> during TV in arid soils.

Another sample investigated was the grassland sediments for Pasadena Valley in Central California, which contain 10% carbon at 100 ppm C with a δ<sup>13</sup>C value of -27 and a C:N ratio of 7.1 (Navarro-González et al., 2016). The TV-MS trace for this sample (Fig. 4c) shows the release of the following major mass fragments for m/z 18, 28, 30, 32, 44, 41,



## CHARACTERIZATION OF ORGANIC, AMINOACIDS, AND SOILS BY TV-MS

711

14, 61, and 79 (Table 2). Their chemical nature was inferred with the help of gas chromatographic mass spectrometric analysis of the final stable products that arise from a two-step TV process 107-300°C and 300-1000°C. In the first step, the following products were detected in order of decreasing concentration: carbon dioxide, water, nitro-comp. and methane. In the second step, the products were carbon dioxide, nitro-comp., carbon monoxide, and methane. Mass 57 originates in two temperature ranges: from 137°C to 310°C, and from 737°C to 1070°C, respectively. The origin is due to NO that evolves upon the thermal oxidation of N-organic at low temperatures (J. Smeyers-Verbeke *et al.*, 1984) and degradation of nitrate at high temperatures (Hend and Jacobs, 1980; oxygen-peroxide. Masses 14 and 61 have similar thermal properties being released at temperatures above 37°C, reaching a peak value at 100°C and 1200°C. These masses originate in the decomposition of nitrate into NO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. Mass 11 forms in the temperature range from 100°C to 1200°C and exhibits two maxima: one at 127°C and 600°C, respectively. Although these peaks formed originally a single peak, and its fragments were expected to have been detected simultaneously, later detection of fragments is possible. Consequently, mass 11 arises from the oxidation of organic matter into CO<sub>2</sub> at low temperatures, while at high values it could be from oxidized organics as well as carbonates. There is a low signal of mass 7, from 307°C to 777°C, which is due to the presence of organics. In addition, there is a source for mass 79 at low temperature organics at low temperatures (300-700°C) this mass is of organic nature, while at high temperatures (1127-1200°C) it is very likely inorganic, which most likely results from the degradation of phosphates (CO<sub>2</sub>). Masses 30 and 39 show two maxima at around 100°C and 700°C, respectively. They are likely produced by the formation of H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>CO, that originate upon the thermal degradation of differentiated organics at low temperatures and charcoal at high temperatures, respectively.

Finally, another interesting soil, used as a Mass analyzer is the NASA Mass- maximum soil simulant. The main component of this soil is synthetic humic, known as paragonite from a number of authors (Munoz-Roa, 1980). This volcanic soil has acidic and neutral organic species, respectively that are very similar to natural surface materials as determined by organic elemental analysis (J. Smeyers-Verbeke *et al.*, 1988). In addition, the major organic elements in the soil roughly match the bulk composition of the soils at the Viking landing sites (J. Smeyers-Verbeke *et al.*, 1988). Because the soil is an inorganic, it is a very source that it contains organic matter, at 1200-1000 ppm C, with a C/N ratio of 21 and a C/N ratio of 11.2 (Narayan-Gowder *et al.*, 1976), and microorganisms (Smeyers-Verbeke *et al.*, 1988). The TV-MS used for this article (Fig. 1) shows the release of the following major mass fragments: 14, 61, 30, 39, 14, 11, 15, and 79 (Table 2). Their chemical nature was inferred with the help of gas chromatographic mass spectrometric analysis of the final stable products that arise from a two-step TV process 107-300°C and 307-1000°C. In the first step, the following products were detected in order of decreasing concentration: water, carbon dioxide, carbon monoxide, methane, acetylene, 1-propene, ethylpropane, 1-butene, Methane, acetaldehyde, acetonitrile, and benzene. In the second step, the products were carbon dioxide, carbon monoxide, water, and methane. Mass 11 starts forming at 120°C, reaches a maximum at 300°C, and then decreases

monotonically up to 1200°C. Its origin is due to the oxidation of organic matter into CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and decomposition of carbonates (Stapert *et al.*, 1986) at low and high temperatures, respectively. As in other natural soils as well as simulated soils, there is the formation of mass 29, which results from molecular oxidation of the organic carbon to CO<sub>2</sub> both at low (100-100°C) and high (200-1200°C) temperature ranges. Nevertheless, there are high levels of organics in this soil, there is a model signal for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> which is due to the presence of organics. Other fragments that originate from organics are 30 and 39.

## Discussion

For pure organic substances and microorganisms, our experiments show that there is a wide spectrum of mass fragments formed by TV mass spectrometer, ranging from 7, 14, 27, 29, 30, 11, 15, 77, 79, 101, 99, 104, 106, 108, and 121 for low levels of organic content. Our analysis of desert soils and Mass-Soil by TV mass spectrometer shows that the release of organic fragments becomes available. However, our results do show increasing source for the source of inorganic as well as organic fragments that can be used to quantify organics in Mass-Soil by TV even at low levels. When the levels of XX are 1.50 ppm C, the diversity of organic fragments formed essentially decreases because release of thermal degradation products that occur on the surface of the mineral matrix and lead to the most stable fragments. The prominent organic fragments formed in the experiments range at 200-700°C are 30, 77, 79, 79, 101, 104 and 111 were most correspond to microorganisms (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) and algal species (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>) is a 2-pyridine, whereas 30, 77 and 79 correspond to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> acetylene, carbon dioxide, 30, 79 come originate from C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> carbon, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> carbon, or both. Organic matter tends to oxidize in the presence of mineral matrix during thermal treatment, particularly in the presence of water (J. Smeyers-Verbeke *et al.*, 1988) and metallic oxides (Hend and Jacobs, 1980). For lower levels of XX (1.50 ppm C), masses 30, 11, 77, 79, and 79 have low signals, but the corresponding oxidized carbon fragments (CO and CO<sub>2</sub>) have large signals that could potentially be used to quantify the levels of soil organics. At XX values below 1.50 ppm C, as would be expected at the natural sites, there are no organic fragments detected, and the corresponding oxidized carbon species CO and CO<sub>2</sub> may have responses that are masked by the natural atmosphere (CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) during TV at the MS instrument is not adequately sized. Interestingly, there is a mass fragment that is due to NO, which is released at low temperatures (100°C) and associated with the levels of organic nitrogen present in the soil by TV. Nitric oxide is not the only molecule that produces a mass fragment of m/z 30; other mass ion fragments are known as C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, such as C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. However, these ions would produce, in addition, a mass fragment ion of m/z 29 corresponding to the hydroxyl ion. Therefore, it is possible to distinguish the contribution of NO and other species with similar m/z ratio.

The NO signal (m/z) derived from the oxidation of nitrogen present in XX (N<sub>2</sub>) by TV of soils, temperatures, hot desert soils and natural soils follows a power function of the form  $1.5 \times 10^{-3} N_{N_2}^{0.7}$ , where  $1.5 \times 10^{-3}$  is our experimental

conditions (see Fig. 5). There is one caution point that deserves significantly more discussion than the major focus that corresponds to sediments from the Rio Tinto. These sediments contain pyrobit and high areas of sulfonic acid, which makes more readily the signals by TV. NO<sub>2</sub> on a low-temperature during 3 hours at nitrogen carrier (g. minutes), but its release comes at much higher temperatures > 200°C. The major soil would probably already atmosphere NO<sub>2</sub>, but it would be thermally released at > 200°C. Therefore et al. (2003), furthermore, the atmospheric NO<sub>2</sub> on Mass Spectrometry, 2004 would not interfere even if the MS instrument was not sealed, as it levels are below 1ppb. Thus, the release of NO<sub>2</sub> in the temperature range from 150°C to 500°C, can be used to quantify nitrogen-containing regions in the reaction system.

The study investigated the thermal behavior of coated soils and Mars-like soils with a heating rate of 20°C/min. Four major studies were done with the use of slower 15, 10°C/min and a higher 100°C/min heating rates, which gave similar results as those discussed above. The heating rate of 20°C/min was selected because this is the value to be used for the Phoenix mission and possible other future missions.

**Implications for the Phoenix and Other Future Missions**

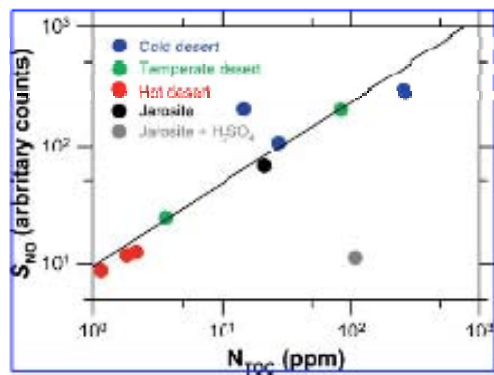
The Phoenix mission was equipped with a system that is able to extract 2.5m across from its base on the lower and dry cover to the top of the unconsolidated ground below the surface (Heath et al., 2007). Samples were successfully delivered to the thermal and evolved gas analyzer (TA and TGA) Lach. TGA chamber consists of a vacuum chamber (10°C) is integrated with a magnetron sputter 30% with a mass range of 2-10<sup>4</sup> carbon, hydrocarbon, and methane molecules were to be avoided by TA TGA as sample were heated from ambient to 1000°C, while evolved gases were simultaneously measured by the MS instrument during heating and avoided by LGA (Ming et al., 2006). The current results presented as here as a high concentration release of

CO<sub>2</sub> that began at 200°C and was attributed to the CO<sub>2</sub> present at 3.3% in the soil (Heath et al., 2006a, 2006c). There was also a low-concentration release of CO<sub>2</sub> that began at 100°C, which was tentatively attributed to other areas of carbonate that decompose at lower temperatures (Heath et al., 2006a).

The Mars Science Laboratory (MSL) is a XMA rover that is scheduled to launch in the fall of 2011 and will provide detailed chemical and isotopic analysis of samples scooped up from the soil and drilled powders returned from rocks. The MSL is equipped with a robotic arm that can extend 1.9m and collect samples to be delivered to the Sample Analysis on Mars (SAM) instrument Suite. SAM is composed of a sample manipulation system and three instruments: a Quadrupole MS, a GC, and a Tunable Laser Spectrometer (TLS) (Melott and SAM Science Team, 2007; Melott, 2009). The sample manipulation system contains an arm in which a sample is delivered to a quartz cup and then a wick heated from ambient temperature to 200°C in a heated stream. The evolved gases from solid phase sample are vented to the MS and the TLS for chemical and isotopic analysis, respectively. The MS will perform electron impact ionization at 200V and operate in the mass range from 2 to 300amu. The TLS will analyze CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> and determine the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, and <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O isotope ratios. The GC will contain chemical traps which the evolved gases will be retained during sample heating. The traps will then be released at a given temperature by the separation of a column containing individual compounds via an infrared chromatographic column. These compounds will be identified by thermal conductivity columns, or they will be coupled to the MS for definitive identification (Taddei et al., 2008). Other chemical analysis will be performed by SAM, such as chemical characterization of polar organic compounds that may be present in the soil. This will be followed by gas chromatographic mass spectrometry analysis (Bock et al., 2006, 2007) and characterization of regions in the soil, which will be followed by TGA analysis (Melott, 2009).

Curiosity is an ESA mission currently under development that will send a rover to the surface of Mars by 2012. Among the scientific instruments that will be onboard the rover is the Martian Organic Molecule Analyzer (MOMA) which will search the surface of Mars for evidence of organic compounds. MOMA consists of two instruments, a wet trap GC and a GC analyzer. Samples scooped up from the soil or drilled powder from rocks will be heated, run as steam, where the sample will be heated and the evolved gases identified by mass spectrometry or various setups for gas chromatographic mass spectrometry analysis. The wet trap GC will operate in a wide mass range of 200amu and provide ambient mass spectrometry analysis, which will yield organic compound information by screening samples for further investigation of the non-biogenic stability of non-Nitrogen et al., 2009.

If the concentrations of organics in the samples analyzed on Mars by the Phoenix lander, the MSL, and the Curiosity rover are low, as expected, the closest indication of the presence of nitrogen-containing regions in the samples will be the release of NO<sub>2</sub> from soils at low temperatures. With an assumed C/N ratio of 10 from carbonaceous materials, there is a 1.1% NO<sub>2</sub> quantity from the TV is possible



**FIG. 5.** Dependence of nitrate made by the evolution of nitrogen present in NO<sub>2</sub> by thermal decomposition in different desert soils and Mars analog soils. Cold desert soils are from the Uze Valley and the Transantarctic Tektite mountains of Antarctica, temperate desert soils are from the Atacama and hot desert soils are from Libya and Mexico.



- Lima-Segovia, T., Bolter, J., Hirschfeld, C., and Cohen, J. (2004) Development of a near cover high cross energy mass spectrometer for Mass-charge analysis. *Int. J. Ion-Spectrom.* 29:129-137
- Lima, S.A., Seifried, R.J., Mordish, J.L., Huthorn, A.S., and Johnson, M.J. (2002) Soil microbial nitrogen, carbon, and nitrogen to carbon ratios across the biotic crustation. *Soil Sci Soc Am J* 77: 166-177
- Lima, S., Schopp, L., Mauer-Haack, I., Van, M., Zech-Jander, C., and Mader Pöcher, H. (2004) Assessment of organic matter stability by the presence of alms during the pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis: microbial activity. *J. Soil Biol. Fert.* 7:1-9
- Limber, R., Bockheim, J.G., Bergner, N., Conner, J., and Smith, E. (2004) Geological record of arctic environment from the northwestern limit of the tundra zone. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2020-2026
- Lima, G.J. (1997) The effect of organic matter from laboratory and nature to the soil surface of Mass. *Int. Mass Spectr.* 7: 169-171
- Lima, A. (1994) Application of pyrolysis and gas chromatography to performal characterization of bacteria in soil surface. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 109-111
- Lima, H., Pöcher, H., and Limber, H. (2004) Protein Microanalysis: the Thermal Hydrolysis Analyzer. *J. Soil Sci. Soc. Am.* 68: 1367-1369
- Lima, H., Limber, A.J., Conner, R.L., Cooper, P.J., Hoffard, D., Melman, G.P., Sanchez, P.G., and Wolfson, S. (1998) Soil and near surface organic analysis. *Soil Sci Soc. Am.* 62: 113-116
- Lima, N., Hoffard, G., and Hoffard, I. (1997) Vialing on Mass: the carbon content from experiments. *J. Geophys. Res.* 102: 1499-1502
- Lima, N.A. and Munnich, R.L. (1994) Gold-organic matter has been preserved in Mass: the 3.5 billion years' time. *Soil Sci* 210-212
- Lima, H., Hoffard, N.H., Lima, G.V., Conner, C.J., Fisher, J., Hoff, A., Hoffard, I.S., Hoffard, G., Stettin, P.A., Bradford, H., Gels, G.C., Brown, I.S., and Johnson, J.D. (1997) The Vialing/organic mass ratios: performance results. *Soil Sci* 205-207
- Lima, G., Lima, R.V., Hoffard, H., Sánchez, C., Bockheim, J.G., Johnson, P.A., Van, A., Gillet, R., Johnson, T.N., Zech-Jander, C., Bolter, J., Bolter, C., Jander, C., Gels, P., Lima, H., Ruiz, F., Wolfson, T., Segura, S.W., and Ardison, R.T. (2004) History and benefits of Molecular Nitrogen: Openwater's Mass Spectrometer. *Soil Sci* 290-297
- Lima, G., Hoffard, I.S. (2004) Assessment results on the use of the near cover of Vials and Mass: detection of Vials and near cover for Mass. *J. Geophys. Res.* 109: E02001
- Lima, N.N. (1994) Assessment of the direct or indirect soil microbial measurement in the soil cover. *Geophys. Res.* 99: 365-367
- Lima, G., and Stettin, P. (1997) Recent results from the Vialing Labeled Nitrogen experiment on Mass. *J. Geophys. Res.* 102: 1499-1502
- Lima, G.V. and Stettin, P.A. (1994) Analysis. *Soil Sci* 210 and experiments for the Vialing Labeled Nitrogen experiment. *J. Soil Sci.* 94: 1-7
- Lopez-Azofeifa, A.I., Moran, I., and Smith, E. (2002) Microbial community composition and ecology in an arctic aquatic environment: the Lake Elzevir. *Spec. Monogr.* 113: 3-38
- México, P. (1994) Definition of the habitability of Mass: development of analytical methods for measurement of organic matter in the 200 Mass Science Laboratory. *Soil Sci* 18: 133-136
- México, P. and Mader-Sanchez, J. (1994) Organic and inorganic analysis on the 200 Mass Science Laboratory. *Abstracts of the 10th International Science Conference*
- México, P., López, E., Pöcher, H., Mader-Sanchez, J.M., and López, E.Z.N. (2004) Insect die: organic matter and environmental quality analysis on Mass Science. *Soil Sci* 287-289
- México, P. (2004) What is the "and how do we study the soil cover models"? *Soil Sci* 27:101-103
- México, P., González, F., Lima, S., Huang, M., Bolter, J.K., Bockheim, A., Manning, C.M., Lamb, H., Williams, S.M., Zhou, A.J., Butler, M.A., Sarna, H.C., Quinn, R.C., Ault, A.P., Gray, H.P., and Lauer, G.C. (2004) The Mass Science Laboratory: 2004 for Mass Science. *Spec. Monogr.* 113: 23-27
- México, P., Lima, S., Gels, P., Lima, P.A., and Allen, C.C. (2004) Isolation and identification of microorganisms in the Mass Science and Laboratory. *2004 In Proceedings of the 10th International Science Conference, Linear and Protein Institute, Houston*
- México, P., Lima, R.V., Seifried, R., Stettin, B., Lima, H.V., Johnson, C., Golden, M., Bolter, J.K., Johnson, H., Bolter, J.L., Johnson, I.K., Conner, M., and Smith, P. (2004) Mass Science Science: organic matter from the field method to ecological Mass: organic matter from the field. *Soil Sci* 28: 133-136
- México, P., Huang, M., Bockheim, J., Liu, Y., Ramírez-González, R., and Lima, L.F. (1999) Nutritional study of microorganisms from differentiated sections of soil. *J. Soil Sci. Soc.* 71: 1099-1104
- Morgan, D. (2002) *Soil Biology: The NIOSA Soil Biology System*. *Soil Biology* 13: 13
- Ramírez-González, R., México, P., and Lima, L.F. (1997) Nitrogen fixation by volume lightning in the soil. *Soil Sci. Soc. Am.* 61: 233-236
- Ramírez-González, R., Bolter, J.A., México, P., Bolter, J.R., Hoffard, H., Johnson, I., Small, A.M., Quinn, R.C., Conner, M., Conner, I., Conner, J., Conner, B., and México, P. (2004) Mass Science: the Mass Science Laboratory, Mass, and the direct of microbial life. *Soil Sci* 290-292
- Ramírez-González, R., Amador, S.F., de la Rosa, J., Laguna, I., México, P., México, L.F., México, P., Conner, J., Conner, P., Bolter, F., Amador, S., and México, P. (2004) The nitrogen content of organic matter in Mass Science: the thermal stability of a gas chromatography-mass spectrometry for the Vialing method. *Soil Sci. Soc. Am.* 68: 1367-1369
- Quinn, C.J. and Hoffard, H. (1997) The Vialing gas exchange measurement results from China and Vialing organic matter. *J. Geophys. Res.* 102: 1499-1502
- Ramírez, S., Huang, Y., Bolter, J., Bolter, J.H., Bolter, J.A., Cooper, G., and Williams, M. (2004) The organic matter of the Lake Elzevir. *Soil Sci* 290: 220-223
- Ramírez, R.J., Bolter, S., and Bolter, H. (1994) Nitrogen cycle: carbon fixation in the soil. *Soil Sci. Soc. Am.* 58: 467-469
- Sánchez, H.K. and Conner, P. (2004) Protein-microbiology: the mass spectrometry of agricultural soil and from soil science: the effect of covering systems and influence of the mineral matter. *Soil Sci* 28: 117-120
- Stettin, C. (1997) The Mass Science of the Vialing system. *J. Geophys. Res.* 102: 1499-1502

CHARACTERIZATION OF ORGANIC, AMORPHOUS, AND SOILS BY IR-MS

719

Stapel, F., C. P. C. Adams, M. Tschu, A. Navarro-Castillo, R. Buda, I. Vialer, M. L. Amos, P. M. K. C. P. Sousa, C. and Zamboni. | 1207 Search for new low in Mass. observed and observed characterization of amorphous and organic matter part 1: relative C<sub>18</sub> to C<sub>17</sub> ratio. *Soil Sci Soc Am* 1994 58:721-723

Thomas, A.H. 1208 Amorphous carbonaceous matter in the Valle Mestizo, a Mesozoic-Cenozoic sedimentary basin. *Soil Sci Soc Am* 1994 58:721-723

Wright, J.P., Davis, M.A., and Pflieger, C.F. 1209 Search for new low in Mass. observed and observed characterization of amorphous and organic matter part 1: relative C<sub>18</sub> to C<sub>17</sub> ratio. *Soil Sci Soc Am* 1994 58:721-723

Wu, C. 1210 Search for new low in Mass. observed and observed characterization of amorphous and organic matter part 1: relative C<sub>18</sub> to C<sub>17</sub> ratio. *Soil Sci Soc Am* 1994 58:721-723

Yang, T., Brown, S., Hunsaker, S.B., and Miller, D.J. 1211 Search for new low in Mass. observed and observed characterization of amorphous and organic matter part 1: relative C<sub>18</sub> to C<sub>17</sub> ratio. *Soil Sci Soc Am* 1994 58:721-723

Zell, J.P. and M. K. C. P. Sousa. | 1212 Search for new low in Mass. observed and observed characterization of amorphous and organic matter part 1: relative C<sub>18</sub> to C<sub>17</sub> ratio. *Soil Sci Soc Am* 1994 58:721-723

Authors correspondence to:

Rafael Navarro-Castillo

Laboratorio de Química de Polímeros e Látexes, Instituto de Física de Caruaru, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof. Moraes Cabral, 1212, Recife, PE, Brasil

CEP: 53090-900, Recife, PE, Brasil

Telefone: (51) 3441-1111

Fax: (51) 3441-1111

E-mail: rafnav@ufpe.br

rafaelnav@ufpe.br

rafaelnav@ufpe.br

1994, Sociedade Brasileira de Química



## On the oxidation ability of the NASA Mars-1 soil simulant during the thermal volatilization step: Implications for the search of organics on Mars

François Héroguez,<sup>1</sup> Rafael Navarro-González,<sup>1</sup> José de la Rosa,<sup>1</sup> Fernando Urrutia-Sánchez,<sup>2</sup> Patrice Coll,<sup>3</sup> Francois Kamha,<sup>3</sup> and Christopher P. McKay<sup>4</sup>

Received 27 August 2009; revised 11 October 2009; accepted 10 October 2009; published 1 November 2009

[1] The search for organic molecules on Mars has been a major goal in planetary science. Viking performed the first analysis of the Martian soil in 1976, but was unable to detect organics at the ppb level using the thermal volatilization (TV) method. Three decades later, the Phoenix lander conducted analyses of Martian soil samples by TV, and found the release of CO<sub>2</sub> from 300 to 600°C that was attributed to Mg or Fe carbonates, abraded CO<sub>2</sub>, or organic molecules. We have previously reported the high levels of iron species present in the soil efficiently oxidize the organics to CO and CO<sub>2</sub> by TV. Here we explore in detail the oxidation ability of the organic-free NASA Mars-1 soil simulant during TV in molecular hydrogen or in the presence of stearic and malic acids. Our results imply that there are two sources of organic evidence in planetary soils: (1) hydroxyl radicals originating from the dehydroxylation of the silica layer, mainly at 320°C to 600°C, and (2) copper oxides released by the reduction of hematite to magnetite species at 320°C to 450°C and of goethite to magnetite iron at 450–150°C. These copper oxides completely decompose stearic or malic acids to carbon dioxide when they are present at low levels (0.005% w/w) in the NASA Mars-1 soil simulant. Since organics are expected to be present at very low levels on Mars, future space missions utilizing TV will face the challenge of determining if any CO<sub>2</sub> released is of inorganic or organic origin. **Citation:** Héroguez, F., R. Navarro-González, J. de la Rosa, F. Urrutia-Sánchez, P. Coll, F. Kamha, and C. P. McKay (2009), On the oxidation ability of the NASA Mars-1 soil simulant during the thermal volatilization step: Implications for the search of organics on Mars, *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L21205, doi:10.1029/2009GL040474.

### 1. Introduction

[2] The detection of organics by TV in a soil matrix is an analytical method with one simple installing requirement, and consists of a two-step process [Navarro-González, et al.,

2009]. The first step is the release of organics from the mineral soil in an oven and the second step is its detection and characterization of its gases released by an analytical instrument. Clearly, either step can limit the overall sensitivity of the analysis. Instead, it is the sensitivity of the analytical instrumentation is reasonably good, the release of organics from the soil matrix typically limits the overall sensitivity. TV has been the method of choice in space missions for the analysis of organics in the Viking and Beagle 2 landers [Brazner et al., 1977], the Mars Polar Lander [Brazner et al., 2001], and the Beagle 2 lander [Heagy et al., 2006] missions, continuing with the Phoenix mission [Héroguez et al., 2009], and extending to the Mars Science Laboratory [Mahaffey and SAM Science Team, 2007], and ExoMars [Baker et al., 2007; Euro-Asper et al., 2009] missions.

[3] The Viking and Phoenix landers have been the only rovers up to now to conduct experiments on the Martian surface in the search for organics. The Viking landers were unable to detect organics in the Martian soil by TV [Brazner et al., 1977]. Only CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O were observed upon heating the soil sample at 300°C, 350°C, and 500°C. The release of 50–300 ppm of CO<sub>2</sub> by TV in the Viking analysis could have included oxidized organic material [Navarro-González, et al., 2009]. The Phoenix lander detected a high temperature release of CO<sub>2</sub> beginning at 325°C by TV which has been attributed to CO<sub>2</sub> present at 3–5% in the soil [Brazner et al., 2009]. There is also a low temperature (300–600°C) release of CO<sub>2</sub> tentatively attributed to magnetite or iron carbonates that decompose at lower temperatures, abraded CO<sub>2</sub> contained in a soil type phase, and/or organics fast as oxidized [Brazner et al., 2009]. The failure to detect organics on the Martian surface is especially surprising to even in the absence of biological production or endogenous organic synthesis [Jovanovich and Marsden, 1998]. It is estimated that about 2.4–10<sup>17</sup> years of organic carbon comes to Mars each year via meteorites [Phan, 1995]. A detailed evaluation of the oxidation pathway of inorganic organics under Martian conditions suggests that the end product is not CO<sub>2</sub> but rather oligomers (e.g., formic and malic acids and/or monomers (e.g., benzoic and malic acid) carboxylic acids [Brazner et al., 2009]. These carboxylic acids and/or their oligomer structures (e.g., diacids) and physically stable at the temperatures investigated by the Viking mission (< 500°C) but would have been vaporized and/or decomposed at higher temperatures as investigated by the Phoenix Lander (> 600°C). The analysis of organics by TV

<sup>1</sup>Centro de Estudios Científicos, Valdivia, Chile; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional Andrés Bello, Mariposa 20, Valdivia, Chile

<sup>2</sup>Instituto de Estudios Científicos, Universidad de Chile, Santiago, Chile; Centro de Estudios Científicos, Valdivia, Chile

<sup>3</sup>Centre de Recherches sur les Sources Abiotes de la Terre, CNRS, Université de Poitiers, France

<sup>4</sup>NASA Ames Research Center, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA, USA

Copyright 2009 by the American Geophysical Union  
1524-6460/09/3621205-08\$15.00

from the most common rocks on Earth originating from cold, temperate and hot deserts killed to release vapours when the levels of vapours are below  $\sim 150$  ppm. Inert  $\text{CO}_2$  and  $\text{NO}_2$  are leached from the oxidation of organics [Dunaway-Gonzalez, et al., 2009]. An additional limitation of the TV step is releasing vapour molecules to the analytical instrument > the oxidation of organics in the soil to  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  by high levels of iron species present in the soil so the sample is heated in the oven. This effect was found by studying Mars-like soils with total organic carbon levels  $\sim 0.08$  ppm in palaeosol (NASA Mars-1 simulant) and present in Tinto and Patuxte Valley samples [Dunaway-Gonzalez, et al., 2009, 2009] and  $\sim 0.01$  ppm from soil science studies [e.g., Schmitt and Lammeyer, 1993].

The purpose of this work is to study in detail the oxidation ability of the organic-free NASA Mars-1 soil simulant during TV in molecular hydrogen as in the presence of atomic and molecular iron. The main component of the soil is a volcanic basalt known as palaeosol that is special properties and chemical composition very similar to Martian surface [Allen et al., 1999]. The NASA Mars-1 soil simulant free of carbonate organics was mixed with oxalic acid ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ), malic acid ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ ) or various concentrations (0.1, 1 or 1.2) and investigated by TV. These compounds were selected because they are thought to be favorable ex. products of diagenetic reactions under on Mars [Hamer et al., 2006]. A literature, sample preparation, and experimental protocols are described in the auxiliary material.

**2. Results and Discussion**

Differential scanning calorimetry of the organic free NASA Mars-1 soil simulant is shown in Figure S1. Several bands are present, first there is an endothermic peak due to released water in the temperature range from room temperature to 200 C that is similar to that produced by clays-minerals [Kovl et al., 1997]. Then it continues with an endothermic range between 200 C to 300 C that is related to the dehydroxylation of silicates by a mainly phyllosilicate [Kang and Yan, 1995, Carpenter et al., 2005]. Next there is a small endothermic shoulder related to the transformation from magnetite to hematite that is observed in the temperature range from 320 C to 360 C [Gene et al., 2009]. There is an additional small endothermic peak centered at 410 C which is due to a phase transition from structurally disordered minerals to crystalline phases as observed by XRD [Hafsvang et al., 1996]. From 750 C to 1100 C there is a broad endothermic peak that corresponds to the phase transition from  $\alpha$ -Quartz (trigonal) to tridymite (trigonal) [Jackson and Barak, 2005], and the phase transition from magnetite to hematite as observed by powder x-ray diffraction spectroscopy [Hafsvang et al., 1996]. At 1000 C there is partial melting of NASA Mars-1 soil simulant but without significant chemical compositional changes of the original mineral matrix as observed by possible elemental composition in EDS analysis.

The thermal oxidation capacity of organic-free NASA Mars-1 soil simulant was investigated by TGA in inert (dry) and reducing ( $\text{H}_2$ ) atmospheres with the aim of releasing oxidative sites by the penetration of water as a result of their neutralization with molecular hydrogen. In addition, some pure iron oxides were also investigated to further understand their thermal behavior in the presence of molecular hydrogen. Figure 1 shows the TGA trace of the organic-free NASA Mars-1 soil simulant in an inert atmosphere (black lines). During thermal treatment there is release of water in four characteristic peaks. The first peak centered at 90 C corresponds to the release of hydration water [Hafsvang and Barak, 2005]. This water loss represents 4.5% weight loss of the sample as recorded by TGA. The second peak is centered at 217 C and is associated with the release of water absorbed in the intercalation of the silicate matrix [Hafsvang et al., 1996, Lee et al., 2001]. The third and fourth peaks are centered at 365 C and 417 C, respectively, and are associated to the slow dehydroxylation from the layered silicate matrix, but generate hydroxyl radicals [Jackson and Barak, 2005] and oxygen atoms coming from the reduction of possible iron oxide oxyhydroxides [Kovl et al., 1997], respectively. The water loss from peaks 2 + 4 correspond to 15% weight loss of the sample as recorded by TGA. Also in Figure 1 is shown the TGA trace of the organic-free NASA Mars-1 soil simulant in a reducing atmosphere (blue lines). The peaks 1 to 4 occur in the inert atmosphere are all present in the reducing atmosphere. Surprisingly, peaks 3 and 4 are enhanced although there is a slightly shift from 365 C to 390 C for peak 3 whereas peak 4 becomes a shoulder. This effect clearly demonstrates that dehydroxylation of the silicate layer matrix [Hafsvang and Barak, 2005] and possible iron oxide oxyhydroxides generating oxygen radicals, mainly hydroxyl radicals and oxygen atoms, respectively, that react with molecular hydrogen producing water in the temperature range from 320 C to 600 C. Additionally there is water evolution related to release of oxygen atoms that react with molecular hydrogen during the phase transition from magnetite- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  to a crystalline state of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as seen in Figure 2. The temperature of this phase transition can be shifted at lower temperatures due to the presence of other metal components in the mineral matrix [Hafsvang et al., 2004]. Additional oxygen atoms are generated during the reduction of iron III oxides (e.g., hematite) to magnetic resulting in the evolution of water between 320 C to 400 C as seen in Figure 3. 527 C is crystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  characteristic and 711 C for amorphous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . At higher 850-1150 C, there is a new peak of water centered at 900 C that is associated with the release of oxygen atoms from the reduction of iron III oxide (e.g., magnetite) to metallic iron (see Figure 1). According to these results, the major oxidative regions of the NASA Mars-1 soil simulant correspond to the dehydroxylation from the layered silicate matrix and possible iron oxide oxyhydroxides as well as the reduction of iron III oxide minerals to metallic iron.

Two types of carboxylic acids added at high concentrations (1% w/w) to the organic-free NASA Mars-1 soil simulant mixture were investigated by TGA in inert, dry, and reducing conditions. Figure 2 shows the reconstructed thermally evolved gas analysis of the organic impurities released by TV of a 1% oxalic acid added to the organic-

\*Working title of the article in the IAGLR 2012-2013 2012-2013

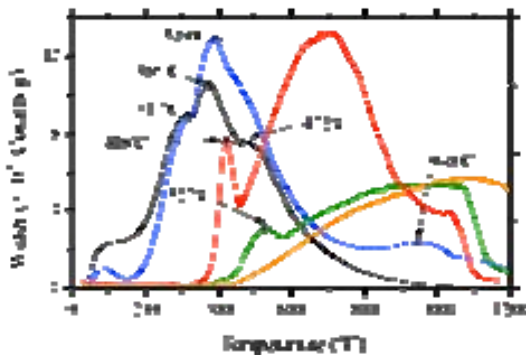


Figure 1. Water mass detected by TMS for the organic-free NASA Mars-1 soil simulant in 1 liter of Ca<sub>2</sub> later and molecular hydrogen (blue line) as well as for water free iron oxides in molecular hydrogen known to be present in NASA JSC Mars-1 containing minerals, hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel, magnetite, FeO, orange line, and amorphous ferric oxide, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (red line). The masses in hematite, magnetite, and amorphous ferric oxide were increased by a factor of 1.75 at the y-axis for more clarity.

for NASA Mars-1 and similar mixture. The major products are released correspond to H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in the temperature range of 200 C and 300 C with moderate production of organic fragments centered at 172 C. The water peak is similar to organic-free NASA Mars-1 and similar in 1 liter soil (see Figure 1, black line) for peaks 1, 2 and 3. However, peak 4 centered at 172 C is enhanced due to the oxidation of stearic acid. This water peak matches with the oxidation of other organic fragments released. The CO<sub>2</sub> have has the highest yield at 300 C and its production is related to the decarboxylation and catalytic oxidation of stearic acid by hydrogen radicals associated to hydrogenation of the silica layer matrix, and oxygen atoms coming from the oxidation of iron oxide oxyhydroxides. At higher temperatures (>300 C) there is a slow release of CO<sub>2</sub> that is associated to the oxidation of carbonized residue of stearic acid by oxygen atoms generated by iron oxide as observed by Carpenter *et al.* [2003]. The organic fragments released are the following in order of increasing molecular weight: 5, m/z 67.04, cyclobutane or 1,1-dimethyl-2-oxetane, 52 m/z 67.04, cyclobutane or 1,1-dimethyl-2-oxetane, 55 m/z 67.04, propenoic acid, 57 m/z 67.04, propenal or 2-propenal, 67 m/z 67.04, benzene, 77 m/z 67.04, or other possible isomers, 70 m/z 67.04, propionic acid, 81 m/z 67.04, methyl vinyl ketone, 2-methyl-2-propenal or 2,5-dihydrofuran, 77 m/z 67.04, benzene and 51 m/z 67.04, methyl benzene. Figure 2b shows the reconstructed thermally evolved gas analysis of the organic fragments released by TGA of a 1% wt stearic acid added to the organic-free NASA Mars-1 soil without mixture. The major products are released correspond to H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in the temperature range of 200 C and 300 C with minor production of organic fragments centered at 300 C. The catalytic degradation and oxidation of stearic acid in the organic-free NASA Mars-1 soil without mixture occurs at significantly lower temper-

atures than for pure stearic acid, which decompose at 300 C. The CO<sub>2</sub> have an several minutes and their production is mostly related to decarboxylation of stearic acid and to a lesser extent to the catalytic oxidation of the aromatic moieties associated with the reaction of hydrogen radicals coming from the hydrogenation of the silica layer matrix and oxygen atoms generated from the oxidation of iron oxide oxyhydroxides without an oxidant, production of water. At higher temperatures (>300 C) there is a slow decrease of CO<sub>2</sub> that is associated to the oxidation of carbonized residue of stearic acid by oxygen atoms generated from the oxidation of iron oxide, as observed by Carpenter *et al.* [2003]. The major organic fragments released are the following in order of increasing molecular weight: 5, m/z 67.04, cyclobutane or 1,1-dimethyl-2-oxetane, 52 m/z 67.04, cyclobutane or 1,1-dimethyl-2-oxetane, 55 m/z 67.04, propenoic acid and 77 m/z 67.04, benzene, see Figure 2b.

Figure 3b shows the trends of the major characteristic fragments released by stearic and stearic acid as a function of the concentration in NASA Mars-1 soil simulant in the range from 0.01 to 1 wt. For stearic acid at high concentrations (1 wt) the major fragments released are aliphatic 44, 55, and 67 and aromatic 77 and 91 in m/z (see Figure 3b). At concentrations < 0.5% wt, CO<sub>2</sub> is the principal fragment released and the aliphatic and aromatic fragments rapidly decrease. At 0.05% wt, the only fragments detected are 44 carbon dioxide, 11 and 70. At 0.02% wt, no organic fragments are detected and the main

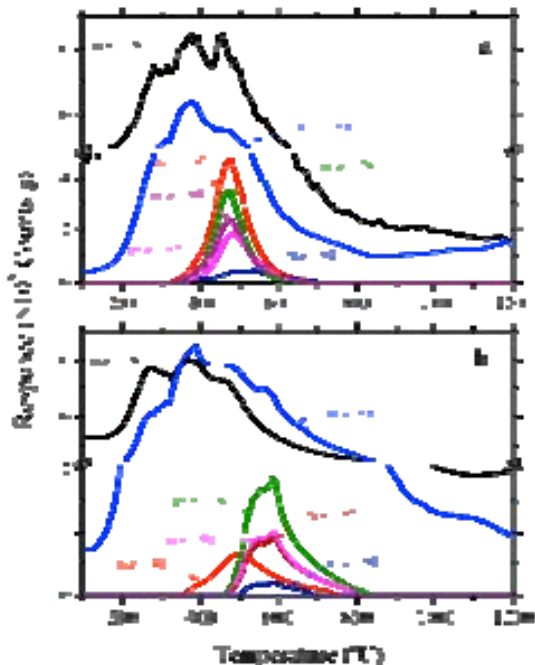


Figure 2. Reconstructed thermally evolved gas analysis of the organic fragments released by TGA of a 1% wt stearic acid and 1% wt stearic acid doped in the organic-free NASA Mars-1 soil simulant. For simplicity, only the major characteristic peaks are shown.



carbon species is CO, that originates from the oxidation of source acid in the NASA Mars-1 soil simulat matrix. Figure S3a clearly shows the oxidation effect of NASA Mars-1 soil simulat matrix that quantitatively oxidizes source acid to CO<sub>2</sub> at low concentrations (100% of SA). In contrast for a highly oxidized organic compound such as malic acid, see Figure S3b, the major fragments released are CO<sub>2</sub> with minor production of organic fragments. At 32 and 70 at high concentrations (1% w/w). At lower concentrations (100% of SA), CO<sub>2</sub> drastically decreases and the organic fragments also decrease in abundance. At 100% of SA, no organic fragments are detected and the main carbon species is CO<sub>2</sub> that originates from the oxidation of malic acid in the NASA Mars-1 soil simulat matrix. For the case of malic acid the oxidation effect of the NASA Mars-1 soil simulat matrix is not so evident because the CO<sub>2</sub> is the main degradation product.

### 3. Conclusions

[1] Calorimetric analysis of organic from NASA Mars-1 soil simulat shows several bands related to critical temperature throughout the heating process that are related to the degradation of the simulat matrix at 20–250 °C. Followed by dehydration of silicate layer (280 °C–300 °C), chemical transformation from amorphous to isotactic (330–350 °C), a phase transition from structurally disordered microfibers to crystalline phases (400 °C), and another phase transition from amorphous to isotactic (500–1,000 °C). The source of strong oxidants in the NASA Mars-1 soil simulat was deduced from the production of water during TV in a reducing atmosphere of molecular hydrogen. Our results imply that there are two sources of strong oxidants in polymeric soils: 1.) hydrogen radicals originating from the dehydration of the silicate layer matrix at 230 °C to 250 °C, and 2.) oxygen atoms released by the oxidation of iron(II) to iron(III) species at 320 °C to 600 °C and of iron(II) to metallic iron at 600–1,500 °C. These strong oxidants completely decompose steric or malic acids to carbon dioxide in the temperature range from 200 °C to 700 °C when they are present at low levels (0.02–0.03) in the NASA Mars-1 simulat. At higher concentrations (100% of SA), steric and malic acid produce an assortment of aliphatic and aromatic fragments.

[2] The Martian oxidizability expected to occur a previously unappreciated mode by the action of water TV. Recently peroxide was discovered in the soil and by Phoenix, which is expected to be widely distributed in the Martian surface [Miyake et al., 2009]. The presence of such oxidants would enhance the oxidation effects of the Martian surface under frontal ventilation leading complete destruction of the organics even at higher concentrations. For instance, it has been suggested that the presence of hydrogen peroxide in the Martian soil would limit the amount of pre-oxidized organics which are easily decomposed to CO<sub>2</sub> at much lower temperatures (100 °C) under frontal ventilation [Schubel, Adams et al., 2008, and references therein].

[3] The oxidizability of the NASA Mars-1 soil simulat to water at low levels of organics to carbon dioxide by TV has important implications for current and future space missions to Mars. Our results suggest that it would be a challenge to determine if CO<sub>2</sub> released by TV is from

inorganic or organic origin. The usage of possible end products of the oxidation pathway of inorganic organics under Martian conditions, such as aliphatic (e.g., steric acid) or aromatic (e.g., malic acid) carboxylic acids, as suggested by Turner et al. [2009], has provided a valuable insight into the oxidation behavior of organics in wet-rich soils by TV. However, these molecules only contain carbon, hydrogen and oxygen atoms which upon oxidation by Mars-like soils generate carbon dioxide and water by TV that would be difficult to establish an inorganic or organic source. Studies with the most recent soils on Earth originating from cold Antarctic temperate (Atacama) and hot (Mojave and Libya) deserts failed to release organic fragments by TV despite the presence of 10<sup>-100</sup> ppm of organic carbon [Santoro-Gonzalez et al., 2009]. Instead CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> are produced, and can be used to quantitatively determine the organic content if the C/N ratio is determined. Additional studies will have to be conducted to be able to derive an upper limit of organics by TV. Future missions to Mars will have to incorporate additional analytical methods to avoid the oxidizability of the Martian soil by TV.

[1] Acknowledgements. The authors are grateful to NASA and the National Oceanic and Atmospheric Administration for their support of this work. We thank the anonymous reviewers for their constructive comments. This work was supported by the National Science Foundation (NSF) Grant EAR-0531001 and the NASA Mars-1 Soil Simulant Project.

### References

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2005. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **110**, E08008, doi:10.1029/2004JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2006. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **111**, E08008, doi:10.1029/2005JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2007. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **112**, E08008, doi:10.1029/2006JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2008. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **113**, E08008, doi:10.1029/2007JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2009. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **114**, E08008, doi:10.1029/2008JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2010. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **115**, E08008, doi:10.1029/2009JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2011. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **116**, E08008, doi:10.1029/2010JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2012. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **117**, E08008, doi:10.1029/2011JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2013. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **118**, E08008, doi:10.1029/2012JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2014. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **119**, E08008, doi:10.1029/2013JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2015. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **120**, E08008, doi:10.1029/2014JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2016. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **121**, E08008, doi:10.1029/2015JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2017. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **122**, E08008, doi:10.1029/2016JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2018. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **123**, E08008, doi:10.1029/2017JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2019. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **124**, E08008, doi:10.1029/2018JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2020. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **125**, E08008, doi:10.1029/2019JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2021. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **126**, E08008, doi:10.1029/2020JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2022. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **127**, E08008, doi:10.1029/2021JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2023. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **128**, E08008, doi:10.1029/2022JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2024. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **129**, E08008, doi:10.1029/2023JE002498.

Adams, J. J., and J. M. Schmitt, 2025. The detection of organic matter in the Martian soil. *J. Geophys. Res.*, **130**, E08008, doi:10.1029/2024JE002498.



