



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

"Efecto de la presencia de percloratos en la determinación
de material orgánico en suelos análogos a Marte"

T E S I S

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

P R E S E N T A:

Q. Edgar Vargas Frías

TUTOR:

Dr. Rafael Navarro González, Instituto de Ciencias
Nucleares

MÉXICO D.F., NOVIEMBRE 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA

VOCAL: DR. ROBERTO MARTÍNEZ

VOCAL: DR. VLADIMIR BASIUK EVDOKIMENK

VOCAL: DR. JOSÉ MARIO ORDÓÑEZ PALACIOS

SECRETARIO: DRA. ARACELI PATRICIA PEÑA ÁLVAREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE QUÍMICA DE PLASMAS Y ESTUDIOS PLANETARIOS

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA: _____

DR. RAFAEL NAVARRO GONZÁLEZ

SUSTENTANTE: _____

Q. EDGAR VARGAS FRIAS

El presente trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Rafael Navarro González, con el apoyo de los proyectos "DGAPA IN107107", "DGAPA IN109110", "CONACYT 98466", "CONACYT 121479" y la beca de Maestría otorgada a través del CONACYT # 365613.

El trabajo se presentó en los siguientes congresos:

- a) 2010 American Geophysical Union Fall Meeting. San Francisco, CA, USA, diciembre.
- b) 1^{er} Congreso de alumnos de posgrado de la UNAM. Ciudad Universitaria, México D.F., Abril de 2011.
- c) 46^o Congreso Mexicano de Química. Querétaro, Qro, México. Septiembre de 2011.
- d) 2^o Congreso de alumnos de posgrado de la UNAM. Ciudad Universitaria, México D.F., Marzo de 2012.
- e) 39th COSPAR Scientific Assembly. Mysore, India, Julio de 2012.
- f) 47^o Congreso Mexicano de Química. Cancún, Q. R., Octubre de 2012.

Agradecimientos Académicos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por ser uno de los muchos transformadores sociales que este país necesita.

Al Dr. Rafael Navarro González por permitirme trabajar en su laboratorio.

A la Dra. Alicia Negrón, al Dr. Vladimir Basiuk, a la Dra. Araceli P. Peña, al Dr. Roberto Martínez y al Dr. J. Mario Ordóñez por mejorar sustancialmente esta tesis.

A la **Coordinación del Programa de Posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM**, encabezado por la Dra. Josefina de Gyves y la Q.F.B. Josefina Tenopala.

A todos y cada uno de los miembros presentes y pasados del Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del **Instituto de Ciencias Nucleares**. *Mención honorífica* a tod@s l@s chic@s de estancias de nivel preparatoria y licenciatura que me ayudaron y acompañaron durante estos experimentos.

A los profesores y compañeros de esta maestría: Hugo Rico, Frank H. Roa, Víctor Barrera, Melisa Ángeles, Salvador Hernández, Edgar Islas, Fabián Fernández, J. Joel Guerra, etc. De manera especial a **Aura Verania Palma Jiménez**, por ser la gran compañera y amiga de este divertido proceso del posgrado.

Al movimiento estudiantil **#YoSoy132** por darme un poco de esperanza en la humanidad, en especial a los compañeros del comité de posgrados de la UNAM.

Con gran cariño:

a mis padres y cada uno de mis hermanos, a quienes les debo todo.

Índice

0.- Resumen	1
1.- Introducción	
1.1 La Astrobiología	2
1.2 Marte como objeto de estudio	3
1.3 Marte	4
1.4 Fuentes de carbono en Marte	6
1.5 Las misiones espaciales a Marte	7
1.5.1 La misión Vikingo	8
1.5.2 La misión Fénix	15
1.5.3 Laboratorio Científico de Marte	21
1.6 La importancia del ion perclorato en el contexto de la exploración de Marte	26
1.7 Análogos Marcianos	28
1.8 Técnicas analíticas	30
1.8.1 Termovolatización (TV)	30
1.8.2 Pirólisis (Pyr)	31
2.- Objetivos	33
3.- Método experimental	
3.1 Reactivos	34
3.2 Muestras de suelo	34
3.2.1 El Desierto de Atacama, Chile	35
3.2.2 El Desierto de Mojave, Estados Unidos	35
3.2.3 El Valle de Panoche, Estados Unidos	35
3.2.4 La Antártica	37
3.2.5 Suelo simulante de la NASA JSC MARS-1	37
3.2.6 La Joya, Perú	38
3.3 Termovolatización-Espectrometría de Masas (TV-MS)	39
3.4 La Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de masas (Pyr-GC-MS)	40

4.- Resultados y discusión

4.1 Termovolatización-Espectrometría de Masas (TV-MS)

4.1.1 Atacama-----	43
4.1.2 La Joya-----	46
4.1.3 Muestra # 726 de la Antártica-----	48
4.1.4 Los valles secos de la Antártica -----	50
4.1.5 Otway Massif en la montaña Grosvenor, Antártica -----	52
4.1.6 Valle del Panoche, EU-----	54
4.1.7 Desierto de Mojave, EU -----	56
4.1.8 Suelo simulante JSC Mars-1 -----	58

4.2 Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (Pyr- GC-MS)

4.2.1 Atacama-----	59
4.2.2 La Joya-----	64
4.2.3 Muestra # 726 de la Antártica-----	67
4.2.4 Otway Massif en la montaña Grosvenor, Antártica -----	70
4.2.5 Los valles secos de la Antártica -----	72
4.2.6 Valle del Panoche, EU-----	74
4.2.7 Desierto de Mojave, EU -----	76
4.2.8 Suelo simulante JSC Mars-1 -----	79

4.3 Discusión general de resultados-----82

5.- Implicaciones, perspectivas y Conclusiones -----87

5.1 Conclusiones-----90

6.- Bibliografía -----93

Resumen

Las técnicas de análisis empleadas en misiones robóticas enviadas a Marte conocidas como pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Pyr-GC-MS) y termovolatización-espectrometría de masas (TV-MS), por la misión Vikingo (1976) y Fénix (2008), respectivamente, no han sido capaces de detectar la posible materia orgánica presente en la superficie de Marte, se ha responsabilizando de esto a los programas de temperatura, la presencia de oxidantes u otro tipo de compuestos en el suelo marciano. Este trabajo presenta el análisis de suelos análogos a Marte dopados con perclorato de magnesio al 1 % por las técnicas de pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Pyr-GC-MS) y termovolatización-espectrometría de masas (TV-MS) para evaluar el posible efecto del perclorato en la determinación de material orgánico, con la finalidad de interpretar de mejor manera el estudio realizado por las sondas espaciales Vikingo y Fénix, y que podrían dar indicios de la explicación de los resultados de la misión Curioso (2012).

Abstract

The analysis techniques used in robotic missions sent to Mars known as pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Pyr-GC-MS) and termovolatización-mass spectrometry (TV-MS), for the Viking mission (1976) and Phoenix (2008), respectively, have been unable to detect any organic in the surface of Mars, it has been blaming the temperature programs, the presence of oxidants or other compounds in the Martian soil. This paper presents the Mars analog soils analysis doped with magnesium perchlorate to 1% by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Pyr-GC-MS) and termovolatización-mass spectrometry (TV-MS) for evaluate the possible effect of perchlorate in the determination of organics using such techniques, in order to better interpret the study by the Viking and Phoenix spacecraft, and could give clues to the explanation of the results of the mission Curiosity (2012).

Capítulo 1. Introducción

1.1 La Astrobiología

La Astrobiología estudia el origen, evolución, distribución y futuro de la vida en el Universo con el objeto de tratar de entender su naturaleza en la Tierra y la posibilidad de encontrarla en otro lugar del Universo (Astrobiology Primer, Lucas *et al.*, 2006). La agencia aeronáutica y espacial americana (NASA) auspicia el llamado Instituto Nacional de Astrobiología (NAI), el cual se ha planteado siete metas de investigación. La segunda describe al Sistema Solar en general y al Planeta Marte en particular, como de interés astrobiológico inmediato. Dicha meta establece signos de vida factibles en ambientes habitables en el pasado, presente y futuro del Sistema Solar, así como la química prebiótica. Estudiar la historia geoquímica de cualquier ambiente que pudiera tener agua líquida, bioelementos (carbono (C), nitrógeno (N), hidrógeno (H), etc.) y fuentes de energía (exógenas y endógenas), requisitos necesarios para la vida. Para ello, se trata de explorar las superficies y atmósferas planetarias. Los objetivos de dicha meta son:

- 1- Explorar Marte.
- 2- Explorar el Sistema Solar exterior.

1.2 Marte como objeto de estudio

La vida en la Tierra requiere de agua líquida, fuentes de energía y bioelementos. La búsqueda de estos factores en otros planetas y satélites representa un reto, si pretendemos encontrar formas de vida en lugares más allá de nuestro planeta. La vida muestra variabilidad y versatilidad en la Tierra, por ejemplo, existe vida en las profundidades oceánicas, en la superficie del mar, en agua dulce, en la superficie terrestre, en el subsuelo, en el aire y hasta

en páramos helados. Ninguna forma de vida presente en nuestro planeta puede prescindir del agua líquida, de ahí la importancia de buscarla en otros mundos. De hecho, la vida es muy probable que haya surgido en un ambiente acuoso y la evolución ha demostrado que no puede prescindir de este líquido (Oparin, 1923). Como fuentes de energía disponibles en el Sistema Solar, se debe incluir; actividad volcánica, luz ultravioleta (proveniente del Sol), actividad eléctrica (relámpagos atmosféricos y volcánicos), elementos radiogénicos, rayos cósmicos y bólidos (cometas y asteroides), lo cual no representa un gran reto encontrarlos en el contexto cósmico. La búsqueda de bioelementos en el Sistema Solar nos podría dar indicios de vida, de los cuales el más importante es el carbono, pero específicamente se habla de material orgánico, es decir, moléculas basadas en estructuras que contengan éste elemento como: ácidos nucleicos, carbohidratos, proteínas, lípidos, aminoácidos, etc.

El conocimiento actual de la historia climática de Marte y de sus procesos geológicos (ver figura 1), así como la presencia de agua líquida y la existencia de una atmósfera densa compuesta principalmente de dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2), sugiere que entre los 4 y 3.5 mil millones de años, el ambiente de Marte pudo haber sido similar al existente en la Tierra en ese tiempo (McKay y Stocker, 1989). La figura 1, es un diagrama que compara la historia geológica y climática de Marte con eventos biológicos y climáticos del planeta Tierra. La duración de estas condiciones elementales sobre el Marte primitivo pudieron haber sido comparables o mayores que el tiempo necesario para el surgimiento y evolución de la vida en la Tierra. Entonces, surge la pregunta acerca de la posibilidad del origen de la vida en Marte.

El Planeta Rojo ha sido considerado un posible ambiente habitable en nuestro Sistema Solar; ha sido explorado por diferentes misiones espaciales (orbitales, estaciones científicas y vehículos exploradores), las cuales han evidenciado la presencia de agua líquida por medio de

la detección de minerales que sólo se forman en medios acuosos como la jarosita (Squyres, *et al.* 2004a y 2004b; Hecht, *et al.* 2009), caracterizando muestras de suelo marciano dando idea de la abundancia de ciertos elementos (Biemann, *et al.* 1977; Rieder, *et al.* 1997; Squyres, *et al.* 2004a y b; Boyton, *et al.* 2009), además de proporcionar datos acerca de la composición actual de su atmósfera, las estaciones y el clima durante el año marciano (Hecht, *et al.*, 2009).

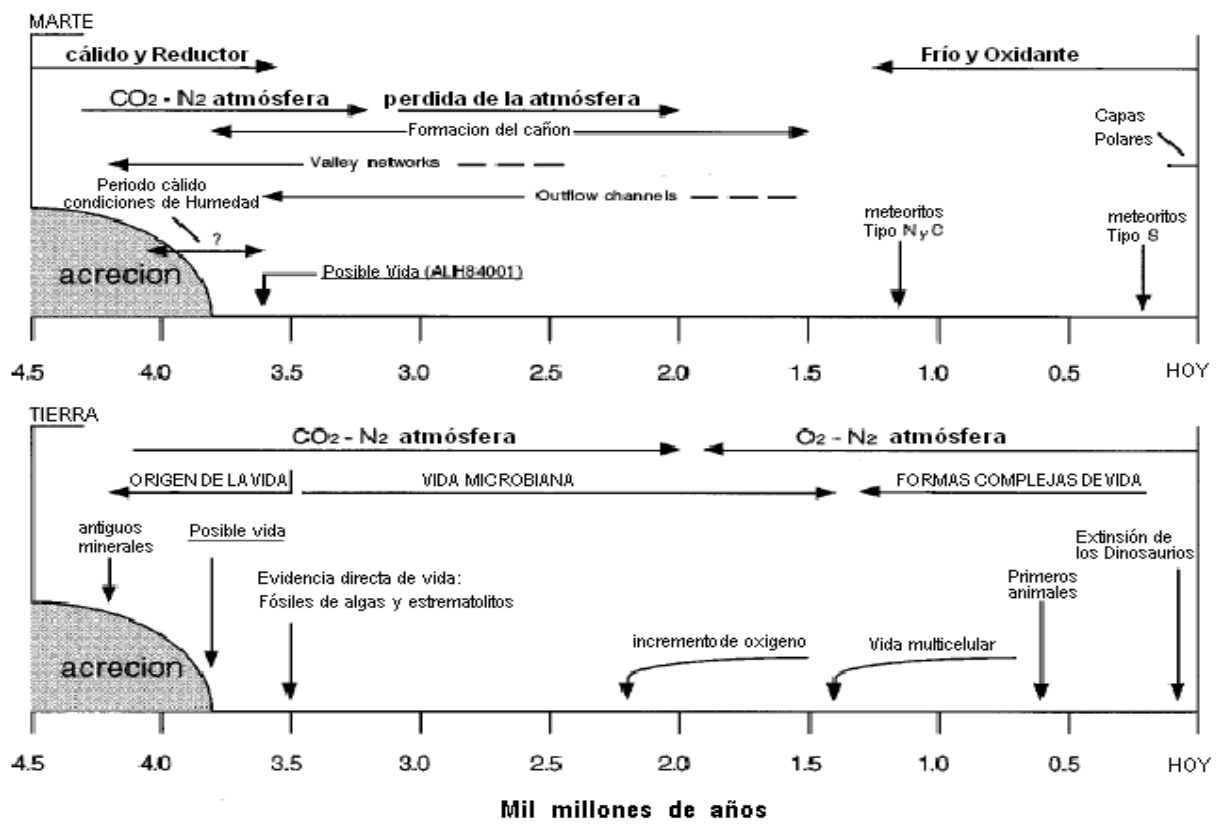


Figura 1.- Historia de la Tierra y Marte. Adaptada de Mckay y Stocker, 1989.

1.3 Marte

Marte, el cuarto planeta de nuestro Sistema Solar, es aproximadamente la mitad del tamaño de la Tierra y un décimo de su masa. Un día marciano (llamado sol) dura 24:37 horas terrestres, y un año 687 días terrestres. Su eje de rotación está inclinado 25° respecto a su plano. La órbita marciana es ligeramente elíptica, lo que provoca los cambios de estaciones. La

atmósfera marciana presenta una presión de aproximadamente 6 mbar. En cuanto a su composición: el 95% corresponde a CO₂, 2.7% a N₂ y 1.6% a argón (Ar) con cantidades traza de metano (CH₄), oxígeno (O₂), monóxido de carbono (CO) y vapor de agua (Kieffer, *et al.* 1992). La temperatura superficial varía entre -87 °C y -5 °C provocando que el agua líquida no pueda existir en su superficie, no obstante, en forma de hielos puede existir a una cierta profundidad dentro del sedimento durante todo el año marciano (Kieffer, *et al.* 1992). Marte tiene dos satélites: Phobos y Deimos, son pequeños y giran rápido muy cerca del planeta. En la tabla 1 se incluyen algunas características planetarias de Marte comparadas con Tierra.

Tabla 1.- Comparación de las Propiedades planetarias de Marte y la Tierra*

Característica	Marte	Tierra
Distancia al Sol (UA)	1.52	1
Masa (Kg)	$6.4185 \cdot 10^{23}$	$5.9737 \cdot 10^{24}$
Radio (m)	$3.39 \cdot 10^6$	$6.3781 \cdot 10^6$
Periodo de traslación (días terrestres)	687	365.25
Periodo de rotación	24 hr 37 min 22 s	23 hr 56 min 4 s
Presión atmosférica (bar)	0.06	1
Temperatura promedio superficial (°C)	-60	15
Inclinación respecto al plano orbital	25°	23.5°
Principales componentes atmosféricos	CO ₂ , N ₂ , Ar	N ₂ , O ₂ , H ₂ O

*Adaptado de Segura 2001.

La superficie marciana ha sido seriamente alterada por vulcanismo, impactos de bólidos, movimientos de la corteza y efectos atmosféricos, como tormentas de polvo y arena. (Mckay y Stocker, 1989). Marte no tiene un campo magnético global, pero el orbitador *Mars Global Surveyor* de la NASA, ha encontrado que algunas áreas de la corteza en el hemisferio sur están altamente magnetizadas, evidenciando trazas de un campo magnético que se calcula tuvo Marte hace 4 mil millones de años (Carlsson, 2008). Marte y la Tierra son planetas tipo terrestres que ocupan posiciones similares en la vecindad del Sistema Solar, lo que sugiere que se formaron del mismo material proveniente de la nebulosa Solar principal, por lo que sus características

debieron ser muy similares en sus primeras fases. Se ha determinado que en algún momento de su existencia la superficie marciana estuvo cubierta de agua y contaba con condiciones similares a las existentes en la Tierra primitiva (Mckay y Stocker, 1989). Sin embargo sufrió procesos de evaporación de agua, cambios geoquímicos y geomorfológicos aún no establecidos, que no pudieron sostener lo que ahora conocemos como un ambiente adecuado para la vida, sin embargo, se ha propuesto como un lugar en el Sistema Solar que pudo albergar vida o que inclusive la siga sosteniendo (Lucas, *et al*, 2006).

1.4 Fuentes de carbono en Marte

El carbono es un bioelemento que se utiliza para la detección de vida existente o extinta en la Tierra, en su registro sedimentario y potencialmente en cualquier planeta o luna del Universo. Al reconocer que ciertos compuestos orgánicos aislables de los sistemas vivos se les pueden relacionar con sus derivados fósiles, los geoquímicos introdujeron el término de marcador o marcadores biológicos a los compuestos orgánicos característicos de los sistemas biológicos (Summons *et al.*, 2008). Como herramienta en la identificación de vida en Marte es el registro isotópico de carbono-13 (^{13}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}C en lugar de ^{13}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).

Se ha determinado que existen varias fuentes posibles de compuestos orgánicos en Marte (ver tabla 2), que comprenden a: 1) los compuestos formados abióticamente en la atmósfera primitiva del planeta, 2) los entregados por meteoritos, cometas, bólidos en general 3) los formados bióticamente por microorganismos, 4) abióticamente por la atmósfera actual y 5) el material intercambiado o llevado desde la Tierra (Kobayashi *et al.*, 1997).

1.5 Las misiones espaciales a Marte

Se han enviado un gran número de misiones espaciales al Planeta Rojo (Ver figura 2), entre ellas; Mariner IV (EU), Mariner IX (EU), Mars II y III (URSS), Mars Pathfinder (EU), Mars Express (ESA=Agencia espacial Europea); los exploradores gemelos “Spirit” y “Opportunity”, “Phoenix” (Fénix) y recientemente “Mars Science Laboratory” o Curioso (“Curiosity”) (EU); sin embargo, no se han enfocado específicamente en la búsqueda de vida. Las únicas misiones que tuvieron ese objetivo fueron “Vikingo” de la NASA (1976), “Marte2 por la agencia espacial Rusa (1996) y “Beagle-2” por la agencia espacial Británica (2004); de ellas, sólo la primera amartizó y trabajó adecuadamente, las otras dos fracasaron. Recientemente se envió la misión Fénix, con la finalidad de evaluar condiciones físicas y químicas de habitabilidad en el suelo marciano, antes de buscar vida en sí en misma.

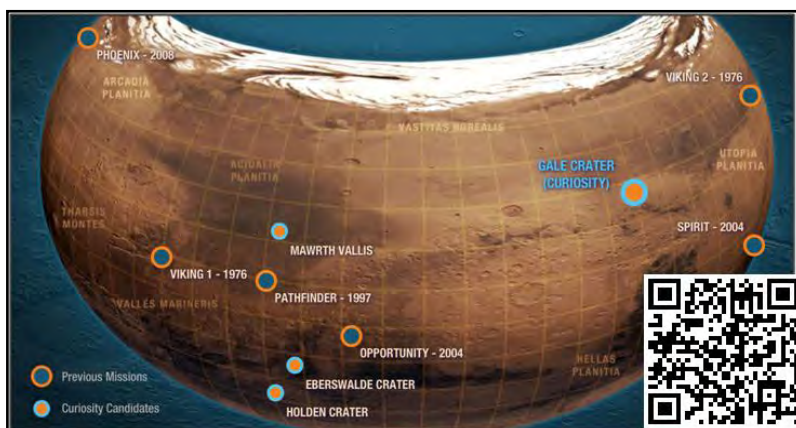


Figura 2.- Sitios de amartizaje de misiones de la NASA.

Tabla 2. Posibles fuentes de carbono orgánico que pudieran ser distinguidos en muestras marcianas

Fuente de Carbono	Compuestos de carbono, ejemplos, comentarios.
Moléculas abióticas de meteoritos/caída de cometas	Aminoácidos, purinas y pirimidinas, hidrocarburos policíclicos aromáticos, cadenas hidrocarbonadas, ácidos grasos, azúcares y sus derivados
Moléculas prebióticas/abióticas resultado de la reacciones de procesos de síntesis sobre de Marte.	Aminoácidos, purinas y pirimidinas, hidrocarburos policíclicos aromáticos, cadenas hidrocarbonadas, ácidos grasos y sus derivados
Contaminación Orgánica proveniente de la Tierra	Productos de condensación derivados de los cohetes de propulsión, lubricantes, plastificantes, contaminantes atmosféricos
Contaminación de orgánicos terrestres	Células enteras o Componentes celulares (LPS, ADN, proteínas, citocromos)
Organismos terrestres, originarios de la Tierra	Organismos no presentes en las medidas, pero con anterioridad transferidos desde la Tierra por impactos de meteoritos o contaminación de misiones espaciales previas; las moléculas pudieran incluir genes individuales, constituyentes de membranas, enzimas específicas, y coenzimas que se hayan adaptado a las condiciones marcianas.
Organismos no terrestres	Organismos que pueden utilizar un arreglo de moléculas para almacenar información, transferencia de información, compartimentalización, y actividad enzimática que difiere de los organismos terrestres;
Biomarcadores fósiles	Fósiles terrestres establecidos como biomarcadores, tales como hopanos, lípidos arqueales y estirenos, para la detección de remanentes diagenéticos de vida terrestre; caracterización de productos de rompimiento que pueden ser razonablemente extrapolados para la detección de moléculas constituyentes de las formas de vida marcianas.

1.5.1 La misión Vikingo

Esta fue la primera y hasta hoy en día la única misión espacial que ha intentado encontrar vida en otro lugar distinto a nuestro planeta; de ahí que sea la misión con carácter astrobiológico más importante. La misión Vikingo (ver figura 3) consistió en dos estaciones gemelas con sus respectivos orbitadores. Las primeras estaban equipadas con múltiples instrumentos científicos como: una estación meteorológica, cámaras fotográficas, un sismógrafo, espectrómetro de fluorescencia de rayos X, un brazo robótico para la toma de muestras, cromatógrafo de gases,

un espectrómetro de masas, etc., El Vikingo 1 fue lanzado el 20 de agosto de 1975 y amartizó el 19 de junio de 1976 en “Chryse Planitia” (22.7°N, 48.2°O). El Vikingo 2 fue lanzado el 9 de septiembre de 1975 y se posó en “Utopia Planitia” (48.3°N, 226.0°O) el 3 de septiembre de 1976; la distancia de separación de las estaciones era de aproximadamente 6500 km (Schuerger y Benton, 2008). El principal objetivo de esta misión fue evaluar la posible existencia de organismos en Marte. Para ello se diseñaron tres experimentos de tipo biológico y uno químico, íntimamente relacionados. Obsérvese la figura 1.4, en donde se describen los experimentos biológicos que realizó el Vikingo en el suelo de Marte. Los experimentos biológicos seleccionados tenían como objetivo detectar actividad metabólica en comunidades microbianas del suelo, investigando si eran capaces de realizar 1) la fotosíntesis (organismos autótrofos), 2) emplear nutrientes del medio (organismos heterótrofos) y 3) intercambiar gases (Klein, 1977).

El primer experimento biológico se llamó: Liberación Piroclítica (PR, por siglas en inglés). Se diseñó con la suposición de que la vida tendría la habilidad de asimilar CO_2 y CO en presencia o ausencia de luz solar tal como ocurre en las plantas y bacterias fotosintéticas (Hubbard *et al.*, 1970; Horowitz *et al.*, 1972; Hubbard, 1976). Consistía en exponer el suelo marciano (0.25 g) humedecido, a óxidos de carbono marcados radioactivamente (^{14}CO y $^{14}\text{CO}_2$) en periodos de oscuridad y luz, éstos, simulados por una lámpara de deuterio, que proporcionaba longitudes de onda mayores a los 320 nm con el objeto de fijar compuestos orgánicos por medio de fotosíntesis. Posteriormente, los gases de la cámara de reacción fueron evacuados a una temperatura de 120°C y el suelo fue calentado a 625°C en presencia de óxido de cobre, con el objeto de oxidar el carbón fijado a ^{14}CO y $^{14}\text{CO}_2$. Asombrosamente pequeñas cantidades de ^{14}CO y/o $^{14}\text{CO}_2$ fueron fijados en compuestos orgánicos $\leq 100 \text{ pmol } ^{14}\text{C}/\text{cm}^3$, (Klein *et al.*, 1976; Horowitz *et al.*, 1976). La fijación del carbono disminuyó aproximadamente un orden

de magnitud en la oscuridad y un 20% al someter el suelo a un tratamiento de calor (175°C). La reactividad del suelo marciano era muy baja en comparación a aquella encontrada en suelos terrestres; sin embargo, sorprendentemente la fijación de carbono en el suelo marciano era inhibida por la humedad (Horowitz *et al.*, 1976).

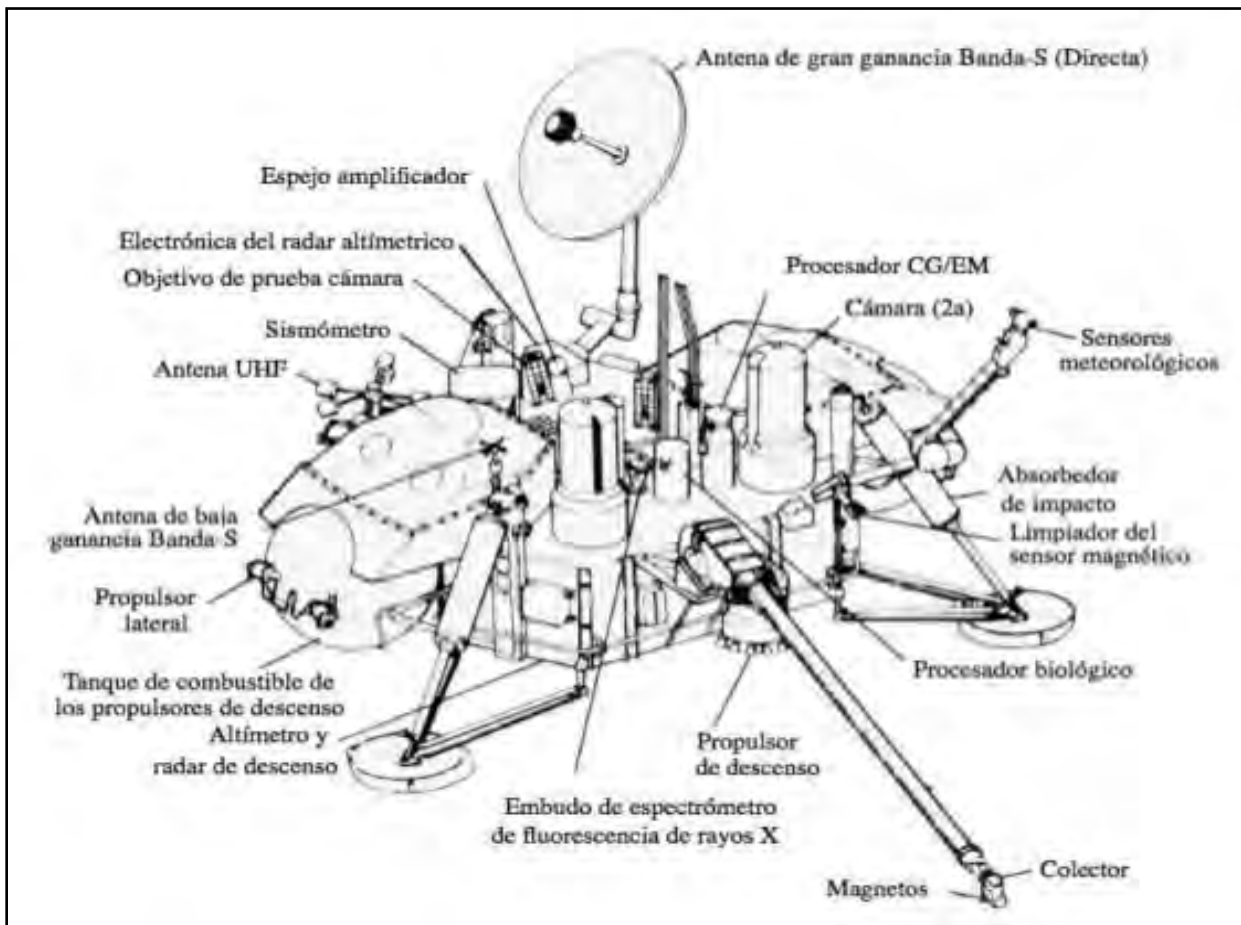


Figura 3.- Esquema de la carga científica de cada una de las estaciones Vikingo

El segundo experimento biológico, se llamó: Liberación de Gases Marcados (LR) y trataba de encontrar la presencia de vida heterotrófica. Los posibles microorganismos marcianos tendrían la capacidad de liberar CO₂ al incorporar material orgánico de una solución de nutrientes tal como lo hacen los terrestres (Levin, 1972; Levin y Straat, 1976). El ensayo midió la liberación de gas radioactivo (¹⁴CO₂) después de adicionar al suelo una mezcla de nutrientes marcados radioactivamente con centros de carbono con y sin quiralidad, (ácido fórmico, ácido glicólico,

glicina, D- y L-alanina, ácido D y L-láctico). Notablemente, los compuestos orgánicos eran consumidos como si hubiera vida presente en el suelo marciano. Los resultados mostraron una liberación rápida, y después lenta, de CO₂, proveniente de la solución radioactiva de nutrientes. Este efecto era completamente inhibido al calentar la muestra a 160 °C por 3 h, parcialmente destruido a 40-60 °C y relativamente estable por calentamientos cortos a 18 °C, pero también desaparecía completamente si la muestra se almacenaba por periodos largos a 18 °C (Klein *et al.*, 1976; Levin y Straat, 1976 y 1977).

El tercer experimento biológico se denominó: Intercambio de Gases (GeX), fue diseñado para determinar si la vida marciana podía metabolizar e intercambiar productos gaseosos en presencia de vapor de agua y una solución acuosa con nutrientes (Oyama, 1972; Oyama *et al.*, 1976). En este experimento se tomaban muestras periódicamente de los gases acumulados por encima del suelo marciano el cual era incubado bajo condiciones de sequedad, humedad y completamente mojados; los gases fueron analizados en un cromatógrafo de gases (Klein *et al.*, 1976). Variaciones inmediatas se registraron en la composición de los gases cuando los suelos eran expuestos a la humedad o bañados con una solución acuosa de nutrientes. La detección de N₂, CO₂ y Ar fueron asociados al intercambio de gases atmosféricos absorbidos en el suelo causada por la adición de vapor de agua (H₂O). Sorprendentemente, ocurrió una rápida liberación de O₂, en niveles de 70-770 nmoles/cm³ cuando el suelo era humedecido o bañado con una solución con nutrientes (Klein *et al.*, 1976; Oyama y Berdahl, 1977). Al inyectar más solución al sistema, sólo se liberaba CO₂, y su tasa de liberación decrecía con el número de recargas. Por otro lado, sí se calentaba el suelo marciano previamente a 145°C por 3.5 hrs, había una disminución de un 50% en la liberación de oxígeno (Oyama y Berdahl, 1977). Adicionalmente a los experimentos biológicos, se realizaron análisis por fluorescencia de rayos X para determinar la composición elemental del suelo en los sitios de descenso de las naves

espaciales (Toulmin *et al.*, 1977). Desafortunadamente, desde el punto de vista biológico, el instrumento sólo podía hacer determinaciones de elementos con número atómico superior al magnesio (Mg), por lo que no se pudieron realizar medidas directas de los bioelementos C, H, O, y N en el suelo. No obstante, se realizó un estudio químico detallado en busca de material orgánico en el suelo marciano, mediante las técnicas acopladas de pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Pyr-GC-MS) (Simmonds *et al.*, 1969; Biemann, 1974). Se realizaron 4 análisis del suelo marciano: 3 de ellos en la superficie (0-10 cm) en el sitio de descenso del Vikingo 1 y 2, y otro por debajo de una roca en el sitio del Vikingo 2. En estas determinaciones, el suelo fue sometido a un calentamiento rápido, con el propósito de romper las moléculas orgánicas grandes en fragmentos volátiles pequeños (Pyr) y los productos resultantes fueron analizados por GC-MS (Biemann *et al.*, 1976 y 1977).

Quizás la conclusión más sorprendente del análisis del suelo marciano fue la ausencia total de carbono orgánico en el suelo marciano en ambos sitios de descenso con límites de detección de partes por billón (ppb) para moléculas de más de dos átomos de carbono y de partes por millón (ppm) para moléculas más pequeñas (Biemann *et al.*, 1977). La liberación de dióxido de carbono y agua, pero ningún otro compuesto orgánico fue observada al calentar las muestras de suelo a temperaturas de 200, 350 y 500°C (Biemann *et al.*, 1977). Estos resultados contundentes, estaban en contra de la presencia de vida microbiana en Marte y de la interpretación de los experimentos biológicos; es decir, si no existía materia orgánica en el suelo, mucho menos vida (Schuerger, 2008). La respuesta positiva de los experimentos biológicos se ha interpretado como reactividad química propia del suelo marciano y es el resultado de la presencia de uno o más oxidantes inorgánicos, por ejemplo: superóxidos, peróxidos o peroxinitratos, en el orden de ppm (Mckay *et al.* 1998). Los únicos compuestos orgánicos que se detectaron fueron el clorometano (CH₃Cl) y el diclorometano (CH₂Cl₂) (Biemann *et al.*, 1976). En

su momento se pensó que eran resultado de la contaminación terrestre de los productos de limpieza y esterilización que se utilizaron en los equipos (Biemann 1977).

Los resultados obtenidos han sido fuertemente debatidos en los últimos años (Navarro *et al.*, 2006, 2009 y 2010; Biemann 2007 y 2011, Benner 2000, Levine 2007), debido a que se han identificado posibles fallas en la determinación de material orgánico en suelos de Marte, entre los que destacan: la falta de sensibilidad o sobresaturación de los instrumentos, imposibilitando la detección de materia orgánica, la presencia de fuertes oxidantes en el suelo e incluso, es posible que la técnica de extracción (pirólisis) al parecer no fue la adecuada para el desprendimiento de gases orgánicos en suelos altamente refractarios (Benner 2000, Navarro-González *et al.*, 2006 y 2010). La figura 5 muestra la respuesta para el ion 50 que produjo uno de los experimentos de Pyr-GC-MS del Vikingo. Dicha respuesta se debe a clorometano, un producto gaseoso en condiciones normales de presión y temperatura, pero que se concluyó que era contaminación terrícola. La tabla 3 muestra un resumen de los datos obtenidos por las dos estaciones gemelas Vikingo, donde se estableció que eran contaminantes las especies registradas.

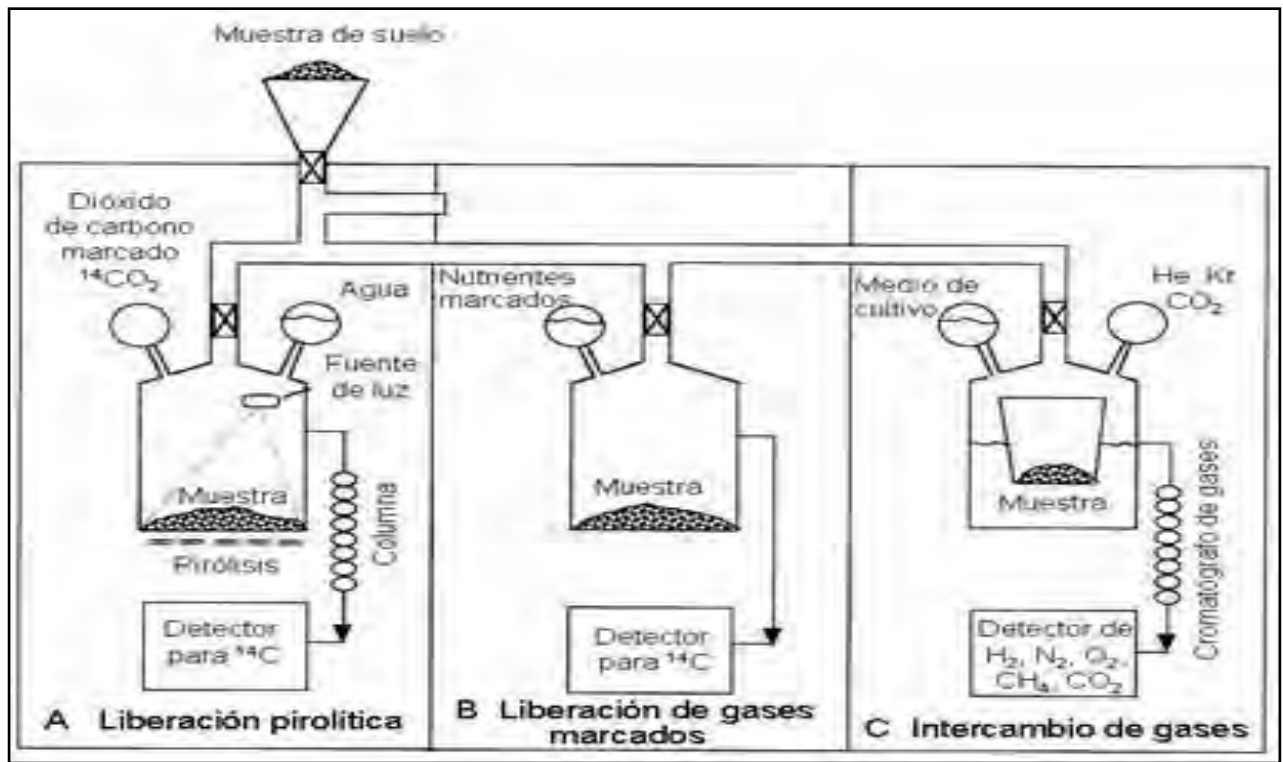


Figura 4.- Experimentos Biológicos realizados en Marte por las naves Vikingos.

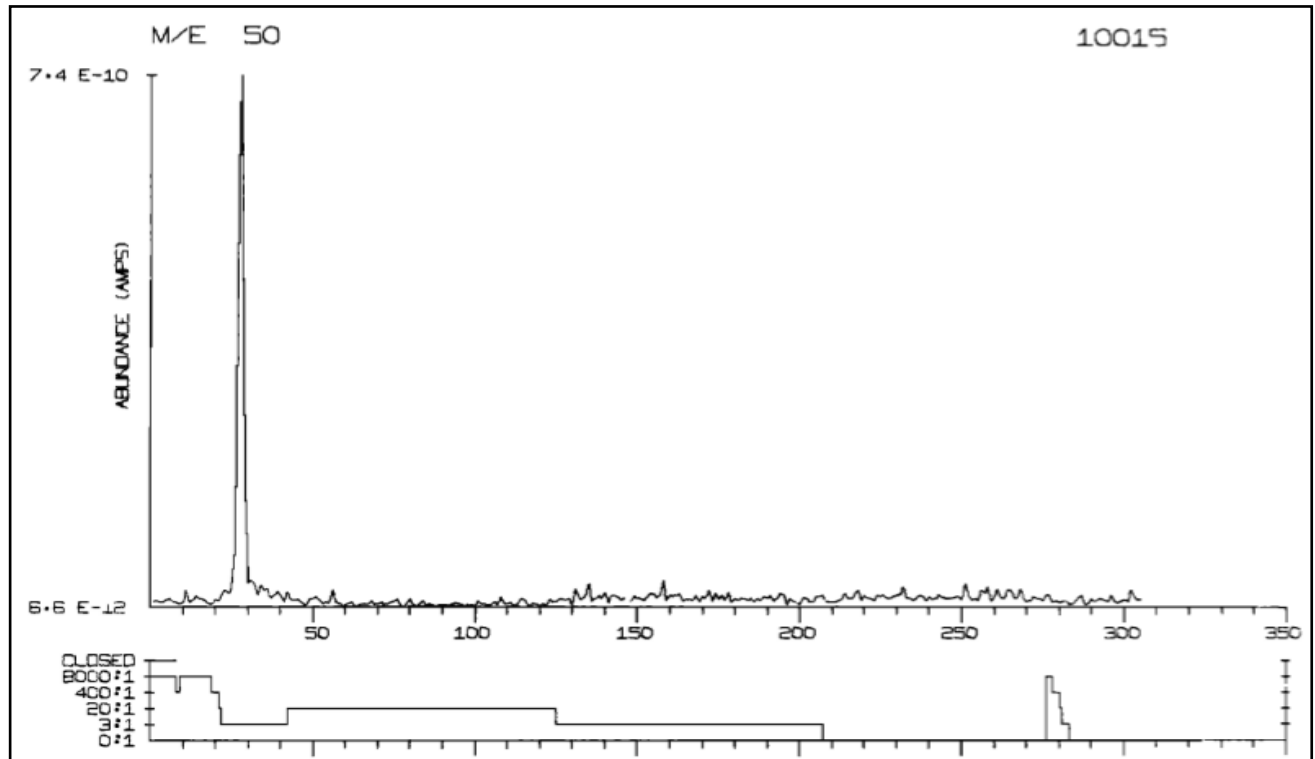


Figura 5.- Experimento Pyr-GC-MS del Vikingo 1 calentado a 200 °C donde sólo se observa la respuesta de ion 50 m/z (Biemann, *et al*, 1977).

Tabla 3.- Resultados del VL-2 reportados por Biemann *et al* (1977)

Muestra	Temp. (°C)	CH ₃ Cl	Acetona	Freons	Fluorometil Siloxanos	Benceno	Tolueno	Xyleno	C3
Blanco	500	ND	120--240	10--20	60--120	4--8	1--2	0.6-1.4	0.6--1
Bonneville	200	ND	60--120	6--10	100--200	1--2	2--3	0.3-0.5	0.1--0.3
	350	6--14	40--70	10--20	70--130	3--6	2--3	0.3-0.5	0.09--0.16
	500	6--14	10--20	10--20	160--320	3--6	0.08--1.6	0.4-0.8	0.1--0.2
	500	2--6	1--2	10--20	35--70	2--4	0.6--1.4	01-Mar	0.04--0.08
Under badger	50	ND	ND	ND	20--40	0.2--0.4	0.1--0.3	ND	ND
Rock	200	0.04--0.08	200--400	4--8	40--85	0.6--1.4	0.4--0.8	0.3-0.5	0.08--1.6
	350	10--20	30--60	2--4	30--55	0.6--1.4	0.3--0.5	ND	0.04--0.08
	500	<4	<5	0.04-0.08	140--280	1--2	0.04--0.08	ND	ND
	500	20--40	5--10	5--10	50--90	0.75--1.75	1--1.5	0.1--0.2	ND

1.5.2 La misión Fénix

La misión Fénix se diseñó para llevar a cabo un análisis *in situ* del hielo, suelo y subsuelo del Planeta Rojo, cerca del ártico. Fue lanzada el 4 de agosto de 2007 y amartizó el 25 de mayo de 2008, dejando de operar el 10 de noviembre del 2008. Los principales objetivos científicos fueron estudiar la historia del agua en Marte en todas sus fases y la búsqueda de posible de evidencia de habitabilidad, evaluando el potencial del hielo y el subsuelo de la región ártica para sustentar la vida.

Como normalmente el agua en Marte se encuentra sólo en dos estados: sólido y gaseoso, en los polos, la interacción entre el agua sólida (hielo en el subsuelo) y el vapor de agua (en la atmósfera), puede ser un factor crítico para el clima y el ambiente marciano. La estación Fénix fue la primera en obtener datos necesarios para modelar el pasado, presente y futuro del clima marciano. Actualmente, el agua líquida no existe en la superficie, pero

evidencias de otras misiones (*Pathfinder*, *Spirit*, *Mars Odyssey Orbiter*) han sugerido y demostrado que en el pasado remoto, fluyó éste líquido sobre ríos o lagos de poca profundidad (Hecht *et al*, 2009).

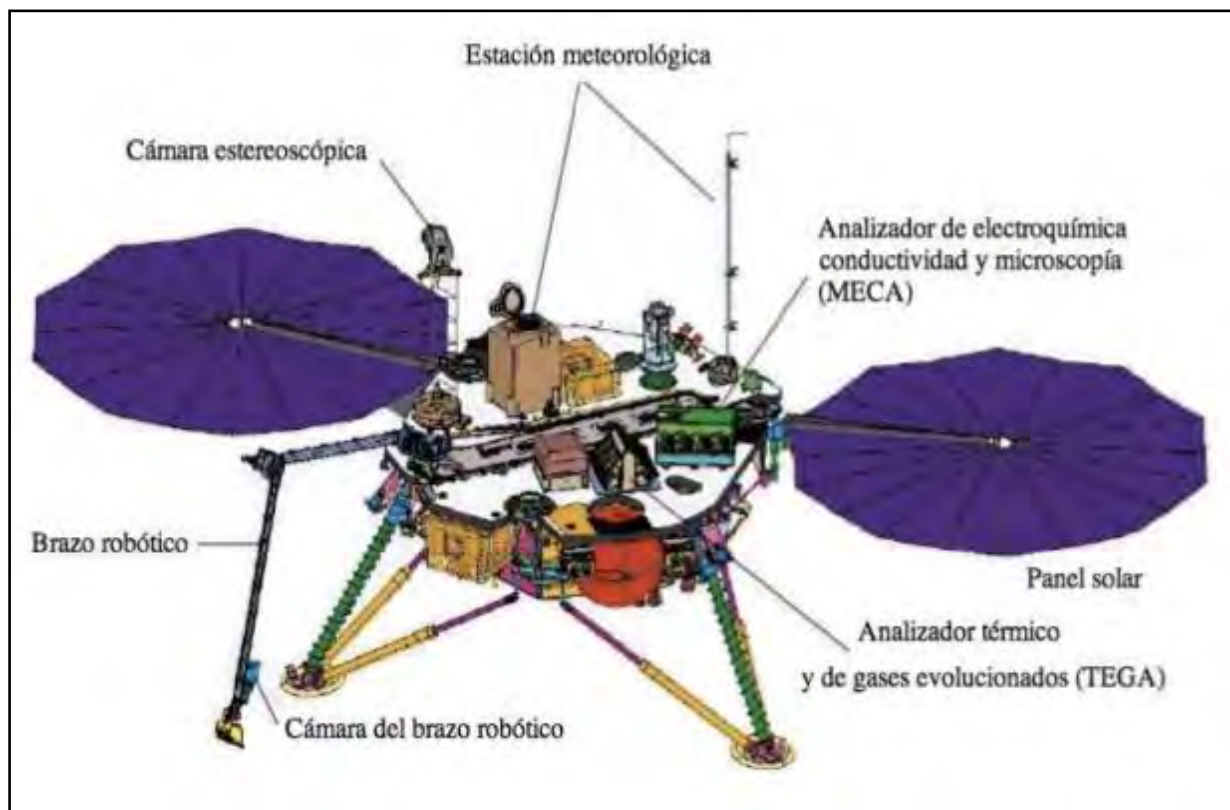


Figura 6.- Esquema de la configuración de sonda Fénix, donde se muestra los instrumentos científicos que contenía. Tomada de de Iñiguez-Pacheco 2010.

En la actualidad, los organismos que viven en ambientes extremos de la Tierra (extremófilos) son de interés astrobiológico. Su estudio permite imaginar posibles formas de vida en otros lugares del Sistema Solar. La misión Fénix investigó el potencial del ambiente marciano, evaluando principalmente el suelo por medio de técnicas instrumentales de análisis, para la detección de elementos químicos involucrados en los procesos biológicos, tales como: el C, H, N y P. A demás, se evaluó la existencia de pares Redox y otras propiedades críticas que pueden determinar la posible habitabilidad como: la salinidad y el pH.

La sonda Fénix incluyó un instrumento llamado 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. Para lograr el objetivo, la muestra se introdujo en el horno calorimétrico y se selló, la temperatura dentro del horno se elevaba lentamente a un ritmo constante hasta llegar a 1000 °C; paralelamente a este proceso, se medía cuidadosamente y de forma continua la cantidad de energía necesaria para calentar la muestra, 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). El análisis de gases producto del calentamiento se hizo en un espectrómetro de masas del tipo de sector magnético, el cual era capaz de identificar los compuestos volátiles generados, 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 transportados 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 en la descomposición de las muestras de suelos, se pretendía la identificación de minerales presentes en el suelo marciano (Íñiguez-Pacheco 2010, Valdivia-Silva, 2010).

En los análisis publicados hasta la fecha de los suelos marcianos por la técnica TEGA, se observa una promitente liberación de CO₂ entre 200 a 600 °C en muchas de las muestras de suelo analizadas por el instrumento. Esta producción de CO₂ a bajas temperaturas puede deberse a cualquiera de estas combinaciones: 1) a la desorción de CO₂ absorbido, 2) a la descomposición de carbonatos de hierro o magnesio y 3) combustión de moléculas orgánicas (Boyton *et al.*, 2009). Se ha reportado la evolución de un gas con una relación 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 O₂, generado durante la descomposición térmica de la sal de perclorato. La presencia de esta sal fue confirmada por el Laboratorio de Química Húmeda (*Wet Chemical Lab, WCL*) (Hecht *et al.*, 2009). Estos resultados no reportan la presencia de materia orgánica y es atribuido a la oxidación de ésta *in situ* durante el análisis por la presencia de fuertes oxidantes; ya que cuando son calentadas las muestras de suelo, 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 de dichos oxidantes, y cuyo producto sea solamente dióxido de carbono (Boyton *et al.*, 2009).

Los experimentos realizados por el Laboratorio de Química Húmeda (*WCL*), que contaba con técnicas como: microscopía electrónica de barrido, electroquímica y conductividad. Las muestras de suelo se tomaron por medio de un brazo robótico a una profundidad de varios centímetros, llegando incluso, al hielo del subsuelo (ver figura 7). Usando electrodos de ion selectivo se midieron las concentraciones de cationes, Ca²⁺ (calcio), Mg²⁺ (magnesio), K⁺ (potasio), NH₄⁺ (amonio), H⁺ (pH), Na⁺ (sodio) y halógenos Cl⁻ (cloro), I⁻ (iodo) y Br⁻ (bromo). La conductividad total y el potencial Redox se determinó por medio de electrodos y el hierro soluble por voltamperometría cíclica de barrido. La concentración de haluros se determinó, nuevamente, por medio de la técnica de cronoamperometría. De todas las respuestas para los distintos iones, la más sorprendente fue la atribuida al ion perclorato (ClO₄⁻), ya que se esperaba que el cloro fuera más abundante en forma de cloruros (Cl⁻), como en la Tierra. El pH medido fue de 7.7 (±0.5) comparable a los datos obtenidos por las estaciones Vikingo, (Hecht *et al.*, 2009, Biemann *et al.*, 1976).

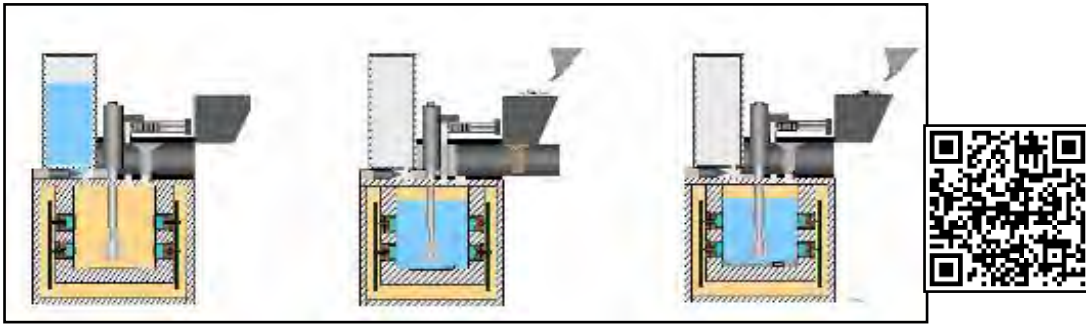


Figura 7.- Esta es una ilustración del análisis del suelo por el “Laboratorio de Química Humeda” (*Wet Chemistry Lab*, WCL) de la estación Fénix.

La figura 8 resume los resultados de las concentraciones de iones encontrados por el WCL de la estación Fénix. Se muestra la respuesta del sensor para el análisis de 1 cm^3 de una muestra, después de llevar a 25 ml de solución en el WCL. Las respuestas de los sensores son mostradas después de filtrar, determinar la actividad de la calibración y convertir la concentración de la solución usando la fórmula de Debye-Hückel (Hetch *et al.*, 2009). La primera línea vertical punteada marca la respuesta de una mezcla calibrada de iones (concentraciones conocidas); la segunda línea punteada marca la adición de la muestra. Los círculos rojos marcan las medidas de cloruros usando cronopotenciometría. El eje del tiempo está etiquetado por sol y por hora de tiempo local. Para ClO_4^- , una pequeña contribución ha sido sustraída, debido a interferencia de NO_3^- en el filtrado y calibración de soluciones. De acuerdo con estos resultados es posible que la evolución de un gas con relación m/z 32 (muy probablemente O_2) entre los $325 \text{ }^\circ\text{C}$ y $625 \text{ }^\circ\text{C}$, sea producto de la descomposición térmica de las sales Perclorato (Navarro-González, *et al.*, 2010).

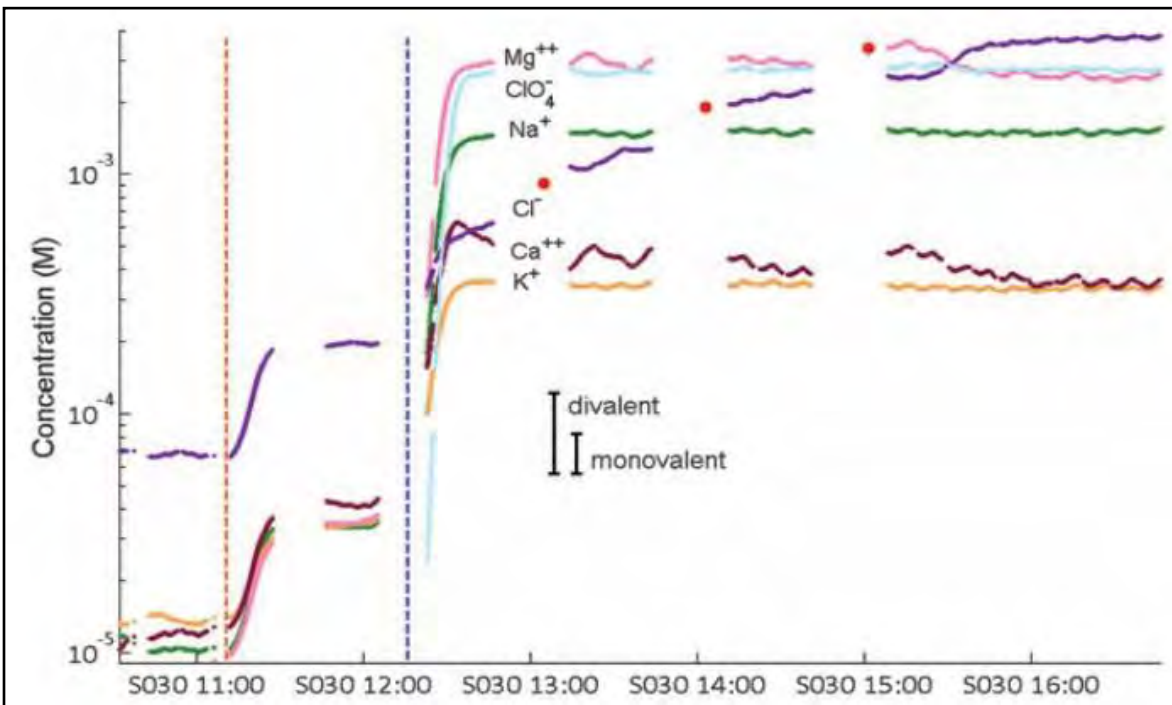


Figura 8.- Gráfica de los resultados obtenidos por el equipo WLC de la misión Fénix (Tomado de Hecht *et al.*, 2009).

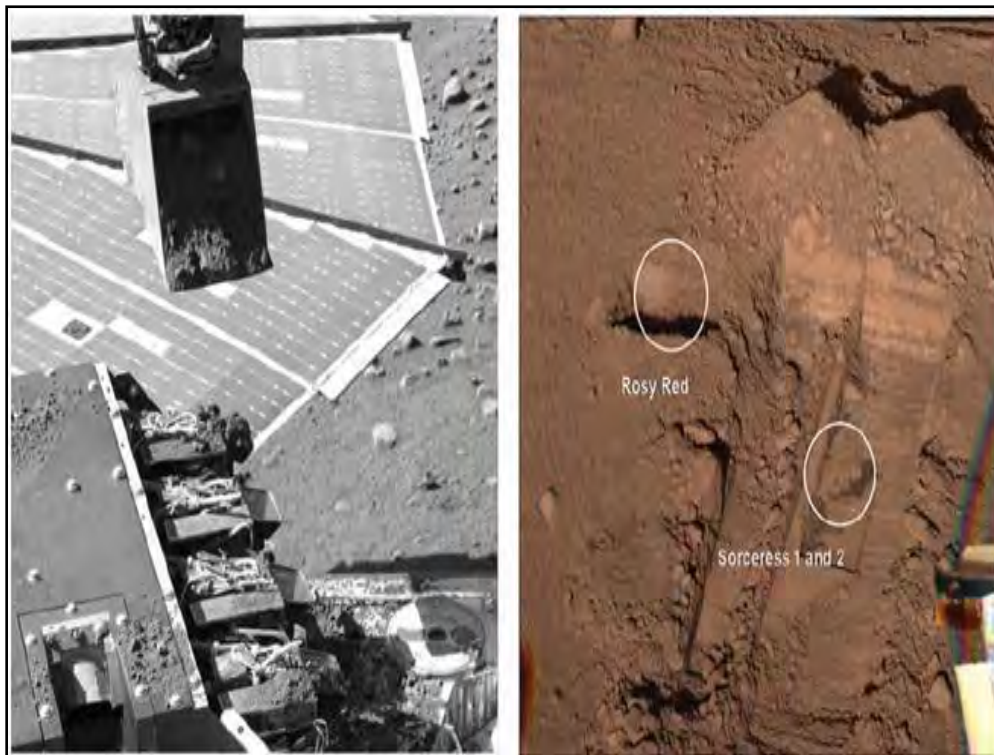


Figura 9.- Fotografías de la toma de muestra de la estación Fénix. Lado izquierdo: Fotografía del brazo robótico con la toma de la muestra y en la parte inferior se muestran los compartimientos del WCL. Lado derecho: las tres muestras tomadas por el brazo robótico fueron colectadas en los lugares que se marcan en la fotografía. La primera muestra fue denominada “Rosy Red” es una muestra superficial. Las otras dos (Sorceress 1 y 2) fueron tomadas al escarbar entre el límite del suelo y el hielo.

1.5.3 Laboratorio Científico de Marte (MSL)

La misión "Mars Science Laboratory" (figura 10) es una misión de largo alcance. Es un laboratorio móvil (conocido como "Curiosity" o "Curioso"). Se proyecta que durante 24 meses se analicen centenas de muestras tomadas de rocas, o extraídas de mayor profundidad y de más lugares que los anteriores exploradores-laboratorios móviles. El objetivo principal es investigar las condiciones climáticas y ambientales que pudieran haber sido favorables para la vida microbiana y/o preservación de pistas en rocas de posible vida en el pasado. Un grupo de instrumentos nombrado Analizador de Muestras de Marte (SAM, por sus siglas en inglés), analizará muestras de suelo colectadas por el brazo robótico (Ver figura 12). Analizará los gases y compuestos orgánicos de la atmósfera y liberados de muestras sólidas. Este analizador cuenta con tres instrumentos:

- El espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS), que detectará los gases muestreados de la atmósfera y los desprendidos por el calentamiento de las muestras sólidas.
- Un cromatógrafo de gases (GC) que será usado para separar los gases de la mezcla compleja de la matriz en componentes moleculares, con un intervalo de masas de 2-235 uma.
- El Espectrómetro láser ajustable (TLS). Realizará medidas precisas del cociente isotópico de Oxígeno y Carbono en CO₂ y metano (CH₄) de la atmosfera de Marte, con el objetivo de distinguir el origen, ya sea biológico o geológico.

El SAM tiene tres subsistemas: El laboratorio de separación y procesamiento químico (CSPL), para enriquecer y derivar las moléculas orgánicas de la muestra. El sistema de manipulación de la muestra (SMS) para transportar el polvo extraído por perforación a los

hornos de calentamiento del SAM hasta una temperatura de 1000 °C. Y el subsistema amplio de bombeo (WRP) para purgar el QMS, TLS, y el CPSL.

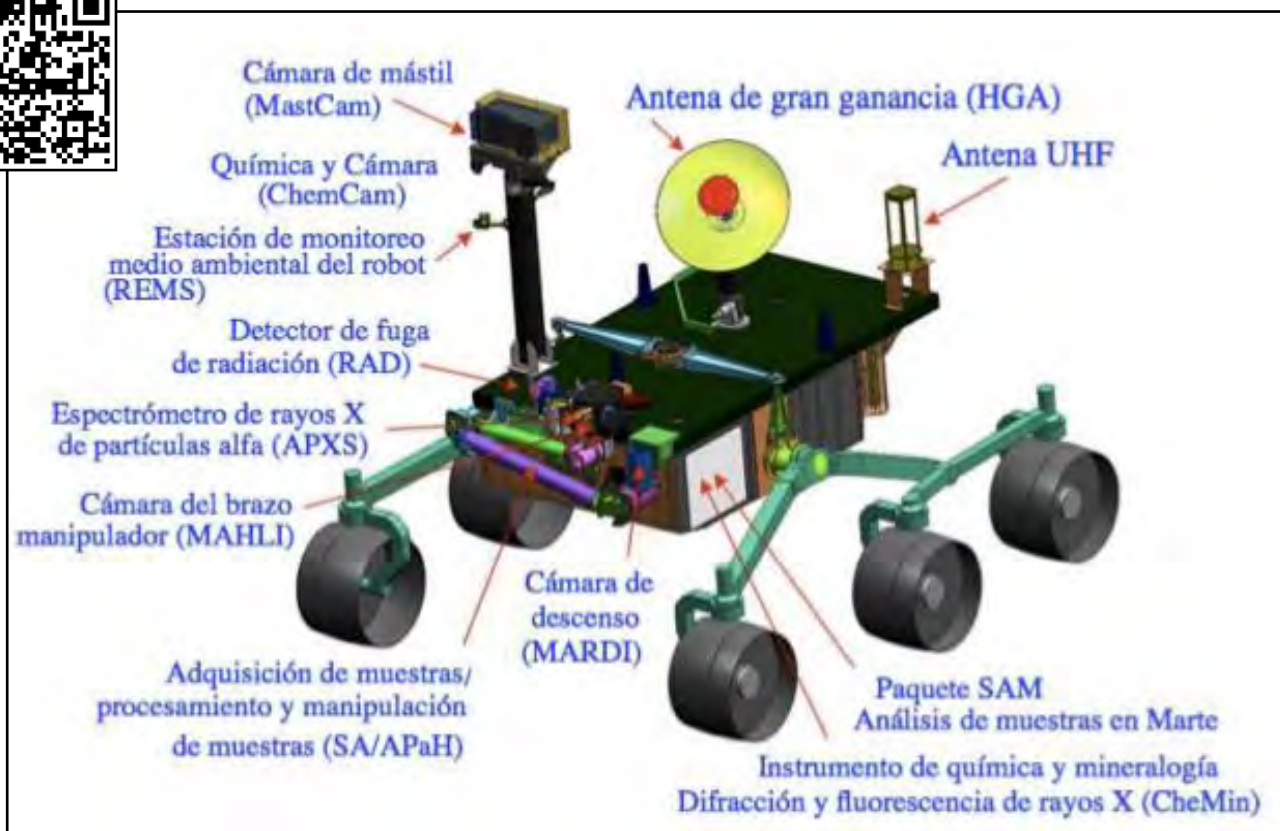


Figura 10. - Esquema de la carga científica y equipos de medición del Mars Science Laboratory. Tomado de la web oficial del MSL/NASA.

SAM realizará una serie de experimentos para hacer mediciones *in situ* de la atmósfera, el suelo y el subsuelo de Marte. Una de estas metas es obtener información directa o indirecta sobre la posibilidad de que se haya desarrollado vida en Marte y tratar de detectar trazas de actividad biológica. Con este objetivo, se enfocará en la detección de moléculas orgánicas: Los orgánicos volátiles se extraerán de las muestras por simple calentamiento, incluso moléculas refractarias podrán ser medidas, usando técnicas de derivatización o fragmentación por pirólisis. Las mezclas gaseosas así obtenidas serán analizadas por cromatografía de gases asociada a

espectrometría de masas. Además de material orgánico, buscará carbonatos y otras sales asociadas a la atmósfera densa y húmeda necesaria para el desarrollo de la vida, y que podrían haberse formado y acumulado en algunos lugares de Marte. El calentamiento de muestras permitirá el análisis estructural de los gases desprendidos de estos minerales (CO_2 provenientes de carbonatos, por ejemplo) posibilitando su identificación (Cabane, *et al*, 2004).

Los objetivos que SAM pretende obtener de la atmósfera, la superficie y subsuelo de Marte son:

a) Determinar la composición elemental de las muestras obtenidas de la superficie y el subsuelo, con el objetivo de comparar con los resultados de otros experimentos de la misma estación y para obtener puntos de comparación con otros objetivos de este mismo experimento.

b) Buscar trazas de compuestos orgánicos en la superficie o el subsuelo marciano, los cuales pudieran haber sido testigos de una química prebiótica pasada, y en el mejor de los casos, vida organizada que pudiera haberse desarrollado en la superficie o en el subsuelo. La quiralidad de las moléculas orgánicas dará pistas sobre su origen. En paralelo a la búsqueda de moléculas orgánicas se hará el estudio de cocientes isotópicos

c) Obtener información de los gases nobles atmosféricos (Ar, Xe, Kr). Medirá las abundancias isotópicas y cocientes de éstos, así como los cocientes isotópicos de carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) en CO_2 , de nitrógeno ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) en N_2 y de D/H en H_2O . Estos datos posibilitarán correlacionar con otras observaciones y en el mejor de los casos un mejor entendimiento del desgasamiento de la corteza y la historia del escape de la atmósfera marciana.

d) Medir los cocientes isotópicos de carbono, nitrógeno, azufre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$), oxígeno ($^{16}\text{O}/^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$), y D/H en muestras de la superficie y subsuelo, después de la ablación láser o

calentamiento, con el objetivo de correlacionar con las medidas realizadas (en la Tierra) sobre SNC y comparar con medidas atmosféricas.

e) Buscar gases atmosféricos (CH_4 , H_2S , etc.) cuyo origen puede ser orgánico y correlacionarlos con el objetivo b)

f) Obtener información sobre la presencia de hidratos, carbonatos, sulfatos, arcillas en la muestra de suelo y subsuelo; la presencia de indicadores mineralógicos de una húmeda y densa atmósfera apoyaría la búsqueda de trazas de orgánicos en la superficie. También se pueden diferenciar minerales de biominerales (estromatolitos y microbialitos, etc.) por simple análisis térmico diferencial.

g) No cuenta con un sistema de perforación; sin embargo, al estudiar estratos en la Montaña Sharp, permitirá estudiar el pasado del planeta cumpliendo no sólo los objetivos a), b), d) y f), sino también para los gases absorbidos en fase sólida (H_2O , CO_2 , H_2O_2 , etc.)

También cuenta con un instrumento de difracción y fluorescencia de rayos X llamado *CheMin* que examinará muestras tomadas por el brazo robótico. Está diseñado para identificar y cuantificar los minerales en rocas y suelo, además de medir la composición en bruto. También llevará un espectrómetro de rayos X y Partículas α , el cual determinará los diferentes elementos en rocas y suelo. Otro instrumento, nombrado *ChemCam* usará un láser para vaporizar capas delgadas del material sobre las rocas y suelo hasta 9 m de distancia. Incluye un espectrómetro para identificar los diferentes átomos excitados por el haz, y un telescopio para capturar imágenes detalladas del área iluminada por este mismo haz. El explorador contará con un detector de radiación que caracterizará la recibida en la superficie marciana, información necesaria para planear la exploración humana de Marte y revelar los posibles inconvenientes de

la habitabilidad del planeta para sostener la vida. Además, está provisto de una estación de monitoreo ambiental para medir la presión atmosférica, temperatura, humedad, viento. El siguiente diagrama (figura 11) ilustra la manera de proceder del SAM para cada tipo de muestra.

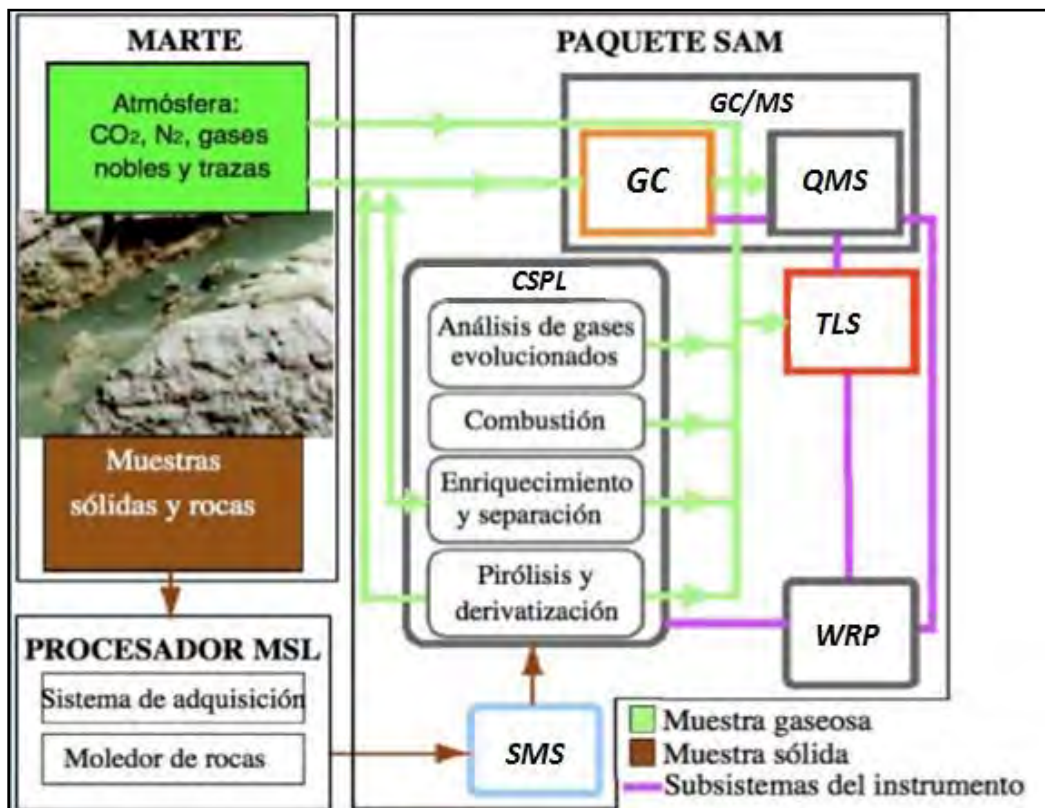


Figura 11.-Diagrama de los flujos de muestras gaseosas o sólidas a través del instrumento y los principales subsistemas del paquete SAM incluyendo al espectrómetro de masas (QMS), el cromatógrafo de gases (GC), el espectrómetro láser ajustable (TLS), el sistema de manipulación de las muestras (SMS), el subsistema amplio de bombeo (WRP), y laboratorio de separación y procesamiento químico (CSPL). Adaptado de Atreya *et al.*, 2007.

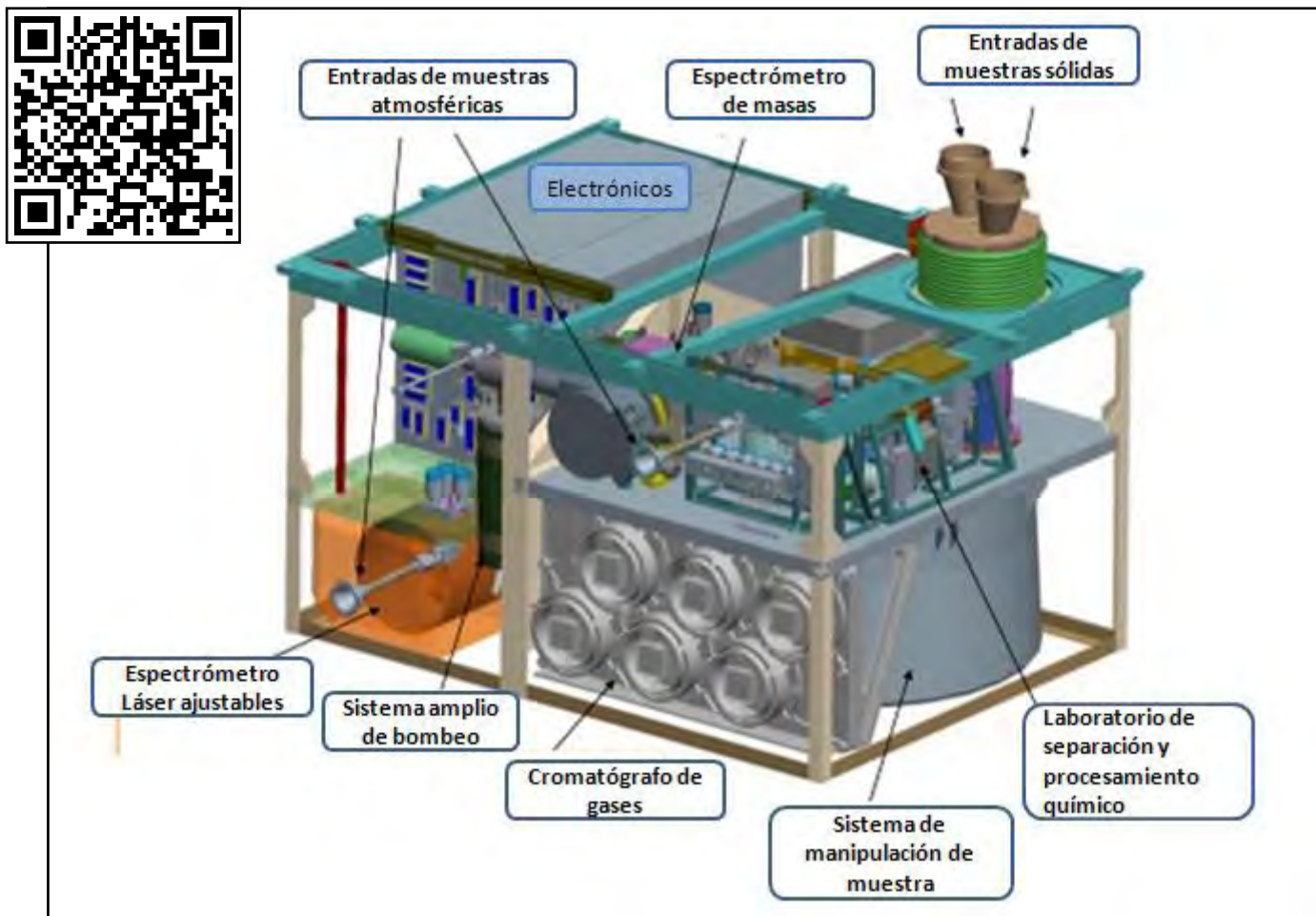


Figura 12.-Esquema del equipo analítico “SAM” a bordo del Laboratorio Científico de Marte (MSL)

1.6.- La importancia del ion perclorato en el contexto de la exploración de Marte.

Los percloratos son las sales provenientes del ácido perclórico (HClO_4), en donde el cloro se encuentra en estado de oxidación +7 y en un entorno tetraédrico de cuatro átomos de oxígeno. La relativa estabilidad del ClO_4^- a pesar del elevado estado de oxidación del átomo central, se atribuye a la simetría que presenta. Termodinámicamente es un fuerte oxidante, ya que su potencial Redox es $E^\circ=1.20\text{V}$. En la reacción 1 se observa la reducción de dicho ion (Navarro-González *et al.*, 2010). La figura 13 muestra la estructura del ion ClO_4^- .

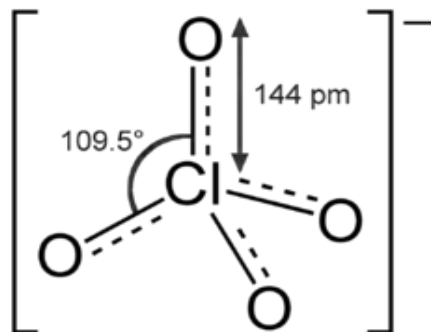
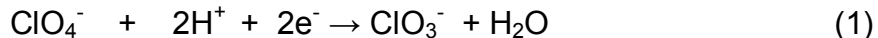
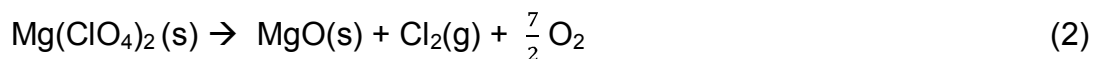


Figura 13.- Geometría del ion perclorato.

Las sales de perclorato a elevadas temperaturas (>500°C) se utilizan como combustibles y generadores de oxígeno, en solución acuosa y temperatura ambiente son muy solubles. Devlin y Herley (1986) establecen que entre los 148 y 395 °C se dan los procesos de la deshidratación de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en varias etapas. La descomposición térmica ocurre en 2 etapas: la primera entre 410-478 °C y la segunda de 473-533 °C. La siguiente reacción es la que está asociada con la descomposición del perclorato de magnesio una vez deshidratado, según la ecuación 2:



La afinidad de estas sales por el agua, sugieren que la historia del agua líquida en Marte, podría estar relacionada con los gradientes de concentración de estas sales en el suelo. Sin embargo, la homogeneidad de las concentraciones en los sitios de excavación del Fénix está en contra de esta idea (Hecht *et al.*, 2009). Si en Marte primitivo hubo agua líquida, los gradientes de concentración en el suelo y subsuelo fueron eliminados debido a la aireación, crioturbación,

filtración, etc. Los percloratos en el suelo marciano se encuentran entre 0.4-0.6%, mientras que los cloruros se encuentran entre 0.01-0.04%. La distribución de cationes en el suelo, sugiere que los percloratos más abundantes en Marte son de magnesio ($Mg(ClO_4)_2$) y calcio ($Ca(ClO_4)_2$) (ver figura 8). Las sales de perclorato de tierras alcalinas tienen una afinidad fuertemente exotérmica con el agua, son delicuescentes y tienen un punto eutéctico de congelación ~ -70 °C. Este hallazgo tiene una posible relevancia respecto a la retención del agua, control de la humedad en el suelo y la atmósfera marciana, la formación de barrancas, la posible habitabilidad y recursos para la exploración humana (Hecht *et al.*, 2009).

Algunos microorganismos como *Dechloromonas aromatica* y *Dechloromarinus*, son conocidos por reducir las moléculas de perclorato en condiciones anaerobias (J.D. Coates, y L.A. Achenbach, 2004), con lo que obtienen energía. Bajo las condiciones que imperan en Marte, los percloratos difícilmente oxidarían a las moléculas orgánicas; no obstante, la presencia de percloratos en el suelo puede indicar una química vigorosamente oxidante en la superficie. Las propiedades oxidantes del perclorato a elevadas temperaturas, pueden facilitar la combustión u oxidación, de las moléculas orgánicas en los experimentos de extracción como Termovolatilización (TV) del Fénix y Pirólisis (Pyr) del Vikingo, lo cual posiblemente también afectó los resultados de la búsqueda de material orgánico y de vida en Marte (Hecht, *et al.*, 2009, Navarro-González *et al.*, 2010).

1.7 Análogos Marcianos

El análisis de suelos análogos a Marte es una parte crucial de las preparaciones para la exploración de este planeta, ofreciendo una oportunidad relativamente segura y barata para hacer las pruebas necesarias: técnicas, mecánicas y científicas, anteriores a una misión. Los análogos terrestres, deben reunir características tales como un ambiente árido, clima frío, poros

de agua salina, abundantes cantidades de basalto y la presencia de depósitos sedimentarios eólicos y fluviales (Dinwiddie *et al.*, 2004). Existen varios tipos de análogos, los cuales se describen a continuación.

Los análogos químicos de suelos marcianos incluyen los terrestres que son posiblemente similares al regolito marciano en términos de propiedades químicas tales como constante dieléctrica, potencial Redox, pH, composición mineralógica y elemental. Esta clase de análogos es conveniente para probar y calibrar espectrómetros así como para probar los procedimientos que tengan por objetivo interpretar la formación del suelo de Marte.

Los análogos mecánicos comprenden materiales que son como los del Planeta Rojo en cuanto a sus propiedades físicas, como la distribución del tamaño y forma de las partículas, densidad, porosidad, humedad y propiedades termofísicas. Estos análogos permiten evaluar el efecto físico del suelo marciano sobre los componentes mecánicos, tal como: el juego de articulaciones, bisagras, brazos robóticos y la toma de muestras. El laboratorio usa estos materiales para ayudar a clarificar la interacción entre el agua y el suelo, en el pasado y en el presente.

Los análogos magnéticos son materiales que son similares a Marte en cuanto sus propiedades magnéticas incluyendo susceptibilidad magnética y saturación magnética. Estos suelos particularmente son valiosos para probar los instrumentos magnéticos.

Los análogos terrestres más apropiados para calibrar instrumentos geofísicos como los radares de las sondas espaciales, o de análisis químico como espectrómetros de masas, necesitan estar lo suficientemente caracterizados para proveer una exacta comprensión del contexto geológico local. Durante la selección del sitio, la preferencia debe ser dada a aquellos que posean propiedades físicas, complejidad estratográfica y condiciones ambientales

supuestas para Marte, además de la accesibilidad, infraestructura local y costo. Se han propuesto varios análogos, sin embargo carecen de la suficiente caracterización para realizar pruebas y calibración de los instrumentos de sondeo necesarios en la misión. En este punto se han explorado sitios análogos, incluyendo aquellos de los que ya existen datos sobre sus características geológicas, geofísicas, geoquímicas, hidrológicas y climáticas. A lo largo de los años se han caracterizado suelos como los de: Hawaii (EU); Salten Skov (Dinamarca), Desierto de Mojave (EU), Río Tinto (España) y Desierto de Atacama (Chile), los cuales pueden satisfacer los requerimientos necesarios para fungir como análogos marcianos (Marlow, 2008).

1.8 Técnicas analíticas

1.8.1 Termovolatización (TV)

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 con el análisis de gases evolucionados por termovolatización (TV); éste tipo de tratamiento acoplado a un espectrómetro de masas 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 °C hasta 1200 °C; se emplea para realizar la ruptura y fragmentación de una sustancia para su posterior detección, cuantificación e identificación. 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_2 o He) en el afán de suprimir la oxidación de orgánicos presentes en las 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).

1.8.2 Pirólisis (Pyr)

La pirólisis del material orgánico consiste en la descomposición físico-química bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Los productos de pirólisis son gases, líquidos y residuo carbonoso cuyas cantidades relativas dependen de las propiedades del material a tratar y de los parámetros de operación del equipo. La proporción en que se obtiene cada uno de los productos básicos de la pirólisis depende de la temperatura del reactor, de la razón de calentamiento asociada con el tamaño de la partícula, tiempo de residencia de los productos en el reactor, tecnología empleada (equipamiento) y parámetros de trabajo (Biemann, 1976). Este proceso generalmente produce moléculas de masa más baja debida a la fisión térmica. Es un método aplicado a pequeña escala y es usado para llevar a cabo análisis de compuestos relativamente de alto peso molecular, los cuales son difíciles o tediosos estudiar de manera convencional. En esencia, la muestra es pirolizada por la aplicación rápida de calor; los fragmentos luego son separados, identificados y cuantificados (separadas por cromatografía gaseosa (GC) e identificadas por espectrometría de masas (MS), por ejemplo); y la distribución de productos puede usarse para "evaluar o estimar" la muestra original. Esta valoración puede ser usada para proveer datos cualitativos sobre la identidad o la composición de la muestra y

analizar cuantitativamente los componentes o la estructura original, así como investigar aspectos "mecanísticos" y cinéticos de la fragmentación térmica y pirolítica.

Existen algunos problemas presentes en la pirólisis analítica: se ha encontrado que la distribución de productos varía con la presión, la temperatura de pirólisis y la tasa de calentamiento. Los aspectos teóricos de la pirólisis de polímeros se están estudiando bajo los conceptos de reacciones en cadena de radicales libres para modelar la reactividad térmica.

Esta técnica ha sido escogida por distintas misiones a Marte (Vikingo, Fénix, Beagle, Curiosity) con el objetivo de extraer los hipotéticos orgánicos de la superficie marciana. La Termovolatización (TV) y Pirólisis (Pyr) con y sin degradación térmica de compuestos orgánicos, del material superficial, fueron seleccionados por ser el enfoque más fiable y simple. Se esperaba que la naturaleza de los productos de la degradación térmica (pirólisis) diera lugar a la identificación del conjunto de compuestos originales presentes en las muestras (Biemann *et al.*, 1977). La pirólisis debería generar productos volátiles de varios compuestos no volátiles, incluyendo sustancias orgánicas poliméricas, conocidas como "kerógeno" los cuales representarían la mayoría de orgánicos que arriban a Marte vía meteoritos y que podrían ser 1-3 % del peso de tales bólidos. Estos Productos deberían haber sido detectados por la misión Vikingo, pero no sucedió (Benner, 2000 y Navarro-González *et al.*, 2006, 2010).

Capítulo 2. Objetivos

El objetivo de esta tesis es estudiar el posible efecto oxidante de los percloratos en la determinación de material orgánico en suelos análogos a Marte, mediante dos técnicas de extracción y análisis de gases y volátiles, utilizadas por misiones espaciales enviadas a Marte:

- 1) La pirólisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas (Pyr-GC-MS).
- 2) La termovolatilización acoplada a espectrometría de masas (TV-MS).

Se compararán las respuestas de cada suelo análogo a cada técnica con y sin adición de perclorato.

Capítulo 3. Método experimental

3.1 Reactivos

El perclorato de magnesio ($Mg(ClO_4)_2$) fue adquirido de SIGMA ALDRICH. La sustancia está reportada como $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ al 99% de pureza.

3.2 Muestras de suelo

La muestra de los “valles secos” procede de la de la Antártica, en específico de la región de las terrazas *Linnaeus* en el área de McMurdo; fue colectada en enero de 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 (Antártica) 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 (Antártica) 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 4.

Tabla 4.- Localización de muestras

Muestra	Clave	Localización		Fecha de recolección
		Latitud	Longitud	
Desierto de atacama				
Yungay	ATO203-A	-28° 7' 4.5"	69° 51' 4.5"	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
Valle del Panoche	PA0401	36° 37' 22.8"	120° 39' 38.4"	Diciembre 2004

3.2.1 El desierto de atacama, Chile.

Es el desierto más árido del planeta. De las propiedades extremas 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 principalmente 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).

3.2.2 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; Íñiguez 2010).

3.2.3 El Valle de Panoche, Estados Unidos.

El suelo Valle del Panoche localizado en el estado de California, EU, tiene evaporitas de sulfatos como yeso y jarosita que han sido determinadas por los robots exploradores de Marte (*Spirit* y *Opportunity*) y por el orbitador *Mars Global Surveyor* (Squyres *et al.* 2004; Langevin *et al.* 2005; Gendrin *et al.*, 2005); la presencia de estos minerales sugieren grandes cuerpos lacustres tanto en la superficie de Marte como en el Valle del Panoche; hace aproximadamente

40 millones se elevó lo que ahora se conoce como Sierra Nevada, provocando que el agua del océano se retirara y dejara estos minerales evaporíticos en el Valle Central de California.

Tabla 5.- Propiedades de suelos análogos a Marte (adaptada de Marlow, 2008 y Valdivia-Silva 2010)

Suelos análogos	Yungay, Atacama	Mojave, EU	El Valle de Panoche, EU	La Joya, Perú	Antártica	NASA JSC MARS-1
Propiedades similares a Marte						
Químicas						
☑ Constante dieléctrica	---	---	---	---	---	---
☑ Potencial Redox	☞	---	---	☞	---	---
☑ pH	☞	---	---	☞	---	---
☑ Conductividad eléctrica	☞	☞	---	---	---	---
☑ Volátiles	---	☞	---	---	---	---
☑ Mineralogía	☞	---	☞	☞	---	☞
Mecánicas						
☑ Fuerza de Cohesión	---	---	---	---	---	☞
☑ Ángulo de Fricción interno	---	---	---	---	---	☞
Físicas						
☑ Tamaño de partícula	---	---	---	---	☞	☞
☑ Forma de partícula	---	☞	---	---	---	---
☑ Densidad relativa	---	---	---	---	☞	☞
☑ Densidad total	---	---	---	---	---	☞
☑ Porosidad	☞	---	☞	☞	---	☞
☑ Contenido de agua	---	---	---	---	---	☞
Geológicas						
☑ Morfología	---	---	---	---	---	---
☑ Procesos geológicos	☞	---	☞	☞	☞	---
☑ Profundidad de la capa	---	---	---	---	☞	---
Termofísicas						
☑ Albedo	---	---	---	---	---	---
☑ Inercia térmica	---	---	---	---	---	---
Magnéticas						
☑ Susceptibilidad magnética	---	---	---	---	---	---
☑ Saturación magnética	☞	---	---	---	---	---
Orgánicos						
☑ Carbono orgánico total	---	---	---	---	---	---
☑ Abundancia molecular	☞	☞	---	☞	☞	---
☑ Cuenta de microorganismos	☞	---	---	☞	☞	☞

3.2.4 La Antártica. Muestra #726, Los Valles Secos y Otway Massif

La 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.

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 °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).

3.2.5 Suelo simulante de la NASA JSC 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 un

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 5), 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 JSC Mars-1 es considerado un buen modelo para la investigación de las propiedades químicas y físicas de los suelos marcianos. La muestra está dominada principalmente por palagonita amorfa, las únicas fases minerales detectadas por PXRD son feldespatos de plagioclasa y en menor medida magnetita. En espectrometría Mössbauer de hierro, se detecta magnetita, también trazas de hematita, olivino, piroxeno y vidrios. La proporción entre Fe^{+2} y 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 4.1×10^{-7} gramos de materia orgánica por gramo de suelo, provenientes de microorganismos (Allen *et al.*, 2000).

3.2.6 La Joya, Perú

La región llamada mar del cuarzo en el desierto de la Joya se ha caracterizado por ser una zona hiperárida con concentraciones más bajas de materia orgánica encontradas en suelo análogo a Marte desde los reportados en el área de Yungay, en el desierto de Atacama, Chile. Así mismo se han encontrado condiciones ambientales extremas y muy bajos niveles de microorganismos. Los componentes detríticos de los suelos proceden esencialmente de la cadena volcánica andina. La presencia de microclimas, de características geomorfológicas y la influencia del “Fenómeno de oscilación del Niño” permiten la formación de depósitos químicos exóticos y heterogéneos en estos suelos, incluyendo óxidos de hierro, sulfatos y otras evaporitas. Se ha reportado que usar métodos de termovolatilización empleados los instrumentos

del Vikingo y del Fénix muestra una alta actividad oxidante. (Valdivia-Silva *et al.*, 2009, 2011 y 2012).

Las muestras de suelo utilizadas en este trabajo, fueron recolectadas en los diferentes análogos marcianos, por medio de espátulas de polietileno estériles, en un radio de 5 m y almacenadas en bolsas estériles del mismo material (Whirlpak). Aproximadamente 10 gr de muestra de suelo es molida y homogenizada en un mortero de ágata. Posteriormente una parte de cada muestra será mezclada con perclorato de magnesio, a una relación de 1% y otra parte de cada suelo será el lote *blanco* o control de muestra, el cual no será enriquecido con el $Mg(ClO_4)_2$. Las preparaciones se realizan en condiciones ambientales de presión y temperatura. De cada lote, se introducen entre 10 y 40 mg en un tubo de cuarzo previamente esterilizado (lavado en baños sónicos de agua y metanol, y posterior calcinación a 500°C por 6 horas) y sellado en uno de sus extremos con lana de cuarzo y pesado en una balanza analítica marca OHAUS; la masa se obtiene por diferencia. Finalmente, cada tubo de cuarzo es sellado por el otro extremo con lana de cuarzo. Los tubos de cuarzo que contienen las muestras son empacados en papel aluminio que se esteriliza también a 500°C, y almacenadas en una bolsa de plástico estéril hasta el momento de su análisis.

3.3 Termovolatización-Espectrometría de masas (TV-MS)

La determinación de material orgánico por la técnica de termovolatilización acoplada a espectrometría de masas, consta de un sistema de calentamiento (ver figura 14), el cual previamente es lavado térmicamente tres veces a 1200°C por un minuto, eliminando los residuos respectivos con corrientes de helio (99.9998%) a un flujo de 20 ml/min durante 3 min. Cada uno de los tubos de cuarzo ya sellado es colocado dentro de un filamento de platino tipo espiral de la probeta de un pirolizador marca Pyroprobe 2000 adquirido a la compañía CDS

Analytical, Inc. La probeta es entonces introducida a la interface de dicho pirolizador y se cierra herméticamente. Posteriormente, se remueve el aire atmosférico por medio de corriente de helio a un flujo de 20 ml/min por 3 minutos. El diagrama 2 es una representación esquematizada del sistema de calentamiento utilizado con las dos técnicas de calentamiento.

El método de calentamiento TV-MS comienza a 30 °C y una rampa de 20 °C min⁻¹ hasta alcanzar 1200 °C, donde se mantiene por 1.5 min; los compuestos volátiles liberados por el calentamiento continuo pasan de manera directa a un espectrómetro de masas tipo cuadrupolar (HP 5989B), el cual es operando en modo de impacto electrónico a 70 eV y de forma SCAN 10-150 UMA. Los volátiles son fragmentados en la cámara de ionización del espectrómetro de masas y posteriormente se analizan por medio de un monitoreo selectivo de iones.

3.4 La Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de masas (Pyr-GC-MS)

La determinación de material orgánico por la técnica de pirólisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas, sigue el mismo procedimiento que la termovolatilización, excepto que ahora el calentamiento es más rápido. La pirólisis se llevó a cabo por medio de un programa de temperatura que inicia a 30 °C y se incrementa a una tasa de calentamiento de 59.4 °C/s, hasta llegar en algunos casos a temperatura de 200, 350, 500, 750 ó 1000 °C, la temperatura final se mantiene por 30 s. Los compuestos volátiles y térmicamente estables que se desprenden, son inyectados manualmente por medio de una válvula de seis puertos al sistema acoplado de análisis por medio de una interface que está calentada a 200°C. Los volátiles pasan a un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard serie 5890. La separación de dichos compuestos se realizó por medio de una columna tipo Pora-BONDQ de sílice fundida y fase estacionaria de un copolímero de vinil-estireno. Dicha columna tiene una longitud de 50

m, un diámetro interno de 0.32mm, y 5 μm de fase estacionaria. La separación se realizó por medio de un programa de temperatura establecido como sigue: isoterma a 30 $^{\circ}\text{C}$ por 4 min, una rampa de calentamiento de 13 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 240 $^{\circ}\text{C}$ y manteniendo la isoterma (a 240 $^{\circ}\text{C}$) hasta completar un tiempo total de análisis de 30 min. El detector utilizado fue un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo marca Hewlett Packard serie 5989B, el cual se conecta al cromatógrafo de gases por medio de una interface calentada a 250 $^{\circ}\text{C}$, es operado en modo de impacto electrónico a 70 eV, en un intervalo espectral de 10 a 150 m/z y una resolución de 1 uma. La identificación de los compuestos se realiza a partir de la comparación de los espectros de masas obtenidos con respecto a espectros contenidos en las bibliotecas electrónicas del National Institute of Standards (NIST) y Technology Wiley 138. La figura 14 y el diagrama 1, muestran la inyección de volátiles a un cromatógrafo de gases y un resumen del procedimiento experimental que se siguió en este trabajo, respectivamente.

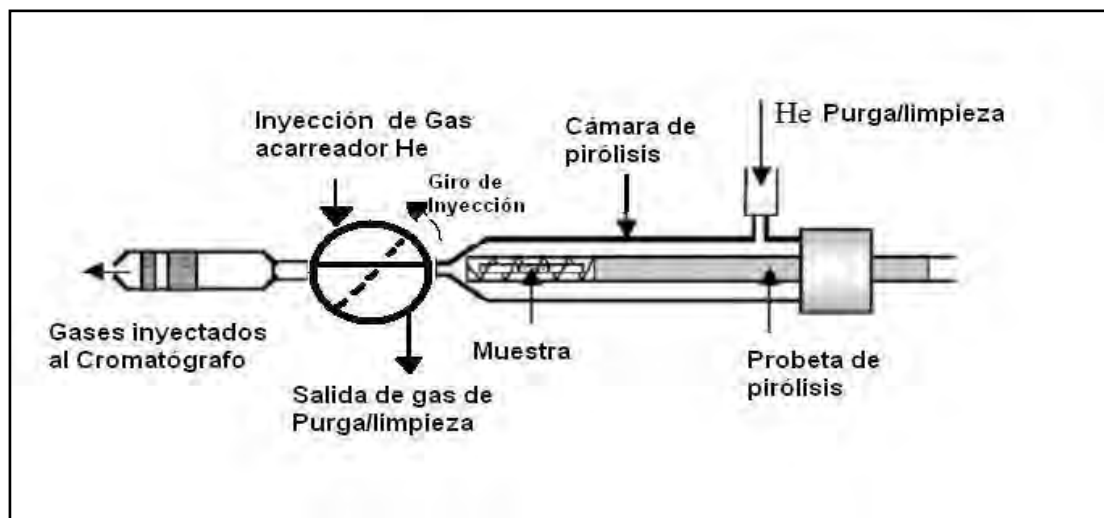
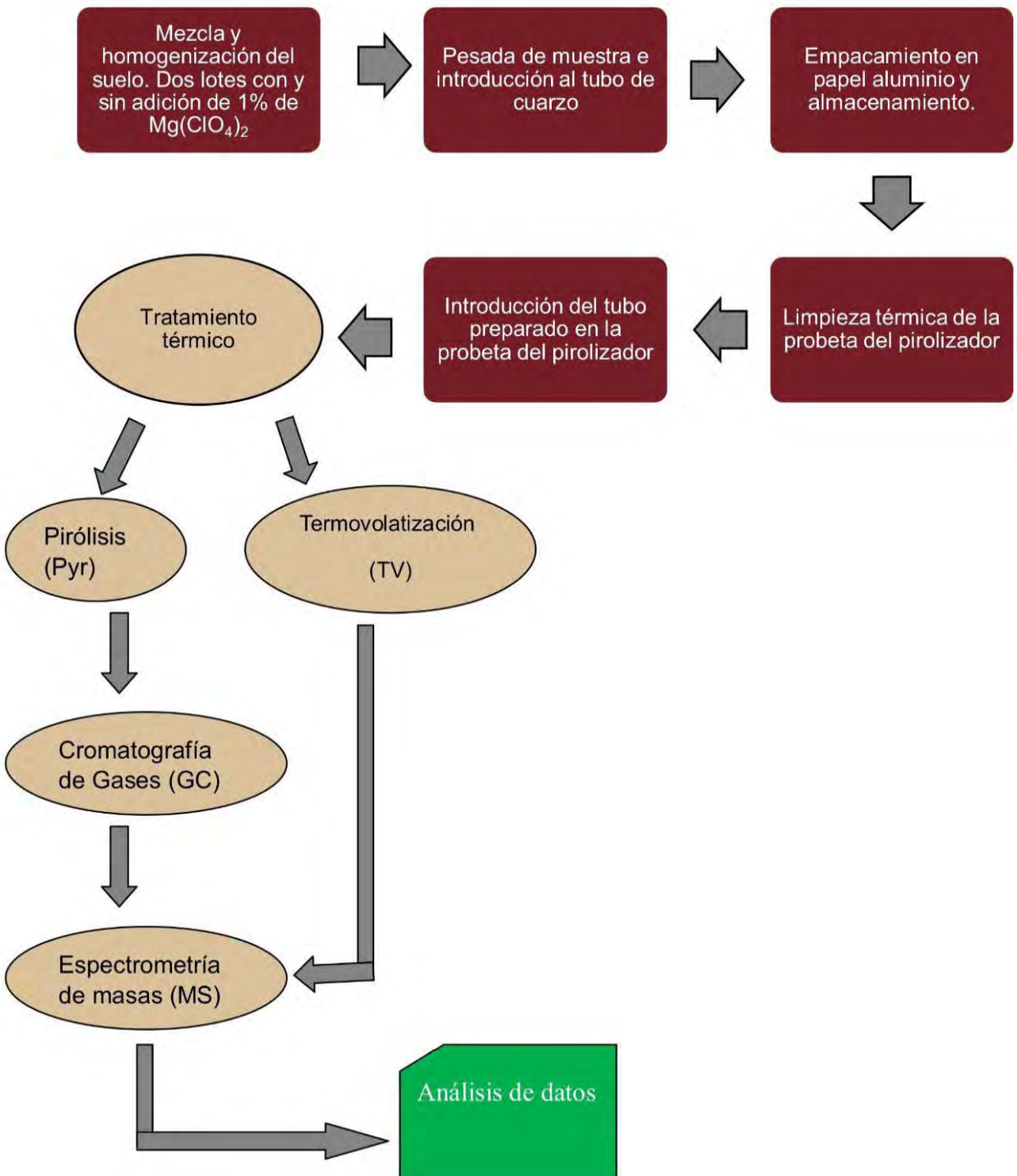


Figura 14.- Representación esquemática de la introducción, pirólisis e inyección de los gases desprendidos debidos a los tratamientos térmicos.

Diagrama 1- Proceso general de los experimentos



Capítulo 4. Resultados, análisis y discusión

➤ 4.1 Termovolatilización-Espectrometría de Masas (TV-MS)

Para la identificación de compuestos liberados con la técnica de Termovolatilización acoplada a espectrometría de masas, utilizamos el ion molecular del patrón de fragmentación en espectrometría de masas (m/z) de los compuestos como: 18 (H_2O), 30 (NO), 32 (O_2), 36 ($H^{35}Cl$), 38 ($H^{37}Cl$), 44 (CO_2), 48 (SO), 64 (SO_2) y 78 (C_6H_6).

• 4.1.1 Atacama

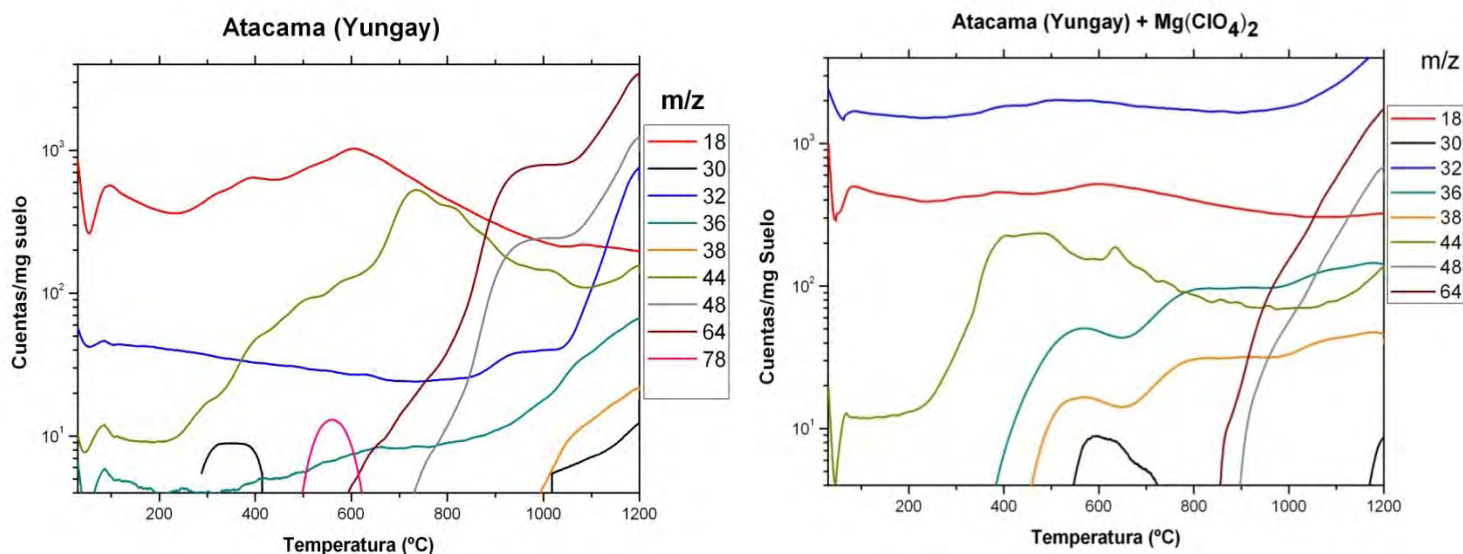


Figura 15.- Termovolatilización acoplada a espectrometría de masas del suelo de Yungay (Desierto de Atacama, norte de Chile).

El suelo de Yungay, en el Desierto de Atacama, está caracterizado por un valor de $\delta^{13}C$ de -26 y un cociente C/N de 8.2 (Navarro González, *et al.*, 2006). La termovolatilización de este suelo se indica en la figura 15, en donde podemos observar que el suelo de Yungay al cual no agregamos $Mg(ClO_4)_2$, los fragmentos de masa (m/z) liberados por termovolatilización e identificados por espectrometría de masas son: 18, 30, 32, 36, 38, 44, 48, 64 y 78. Con respecto a la termovolatilización del suelo de Yungay dopado con perclorato

de magnesio al 1%, se observa un cambio en las temperaturas de liberación de estas mismas m/z e incluso la desaparición de otras como el ion 78 (Navarro-González, *et al.*, 2010). En el termograma del suelo de Yungay sin dopar, aparecía alrededor de 550 °C mientras que la dopada desaparece. El ion molecular con m/z 32 representado por las líneas azules, es mucho mayor para el caso de la muestra con perclorato lo cual nos indica una mayor liberación O₂ proveniente de la descomposición térmica de perclorato. También, el perfil que se obtiene de m/z 44, proveniente del CO₂, en la muestra sin perclorato se observa un máximo de la liberación alrededor de 700 °C, que suponemos procede de carbonatos (Stalport, *et al.*, 2005) presentes en el suelo de Atacama, e incluso el CO₂ puede ser resultado de la oxidación de orgánicos refractarios; mientras que en el termograma del suelo de Yungay dopada con ClO₄⁻, la liberación se presenta a menores temperaturas, teniendo una liberación >350 °C y bajando ligeramente el perfil de respuesta después de 700 °C. A temperaturas bajas la liberación de CO₂ es debida a la oxidación de materia orgánica (Giraud, 1970) no refractaria. El ion fragmento m/z 30 que suponemos puede ser NO, para la muestra de suelo sin perclorato se libera entre los 350 y 400 °C, para la muestra con Mg(ClO₄)₂ la liberación de éste ion sucede entre los 550°C y 700 °C, pero al parecer no corresponde al mismo origen químico. En el primer caso sería por oxidación térmica de nitrógeno orgánico y en el segundo por degradación de nitratos presentes en el suelo de esta muestra (Hao *et al.*, 1994). El perfil de liberación de los iones 36 y 38 del gráfico que corresponde al ensayo con perclorato, sugiere que están relacionados con la liberación de Cl proveniente de la sal de perclorato añadida al suelo ya que se incrementa rápidamente a temperaturas >400 °C. Existe también un cambio muy considerable en el registro de las m/z 48 y 64 relacionados con la evolución de SO₂ proveniente de la descomposición térmica de minerales de sulfatos presentes en este tipo de suelo. En el termograma de la derecha, se

observa que los perfiles de liberación inician a temperatura $>600\text{ }^{\circ}\text{C}$, en contraste con la otra gráfica de la izquierda, en donde la liberación se verifica por encima de los $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, esto nos indica que hay una inhibición o una reacción colateral, en presencia de la sal de perclorato, sin embargo no podemos establecer el origen de esta diferencia.

- 4.1.2 La Joya

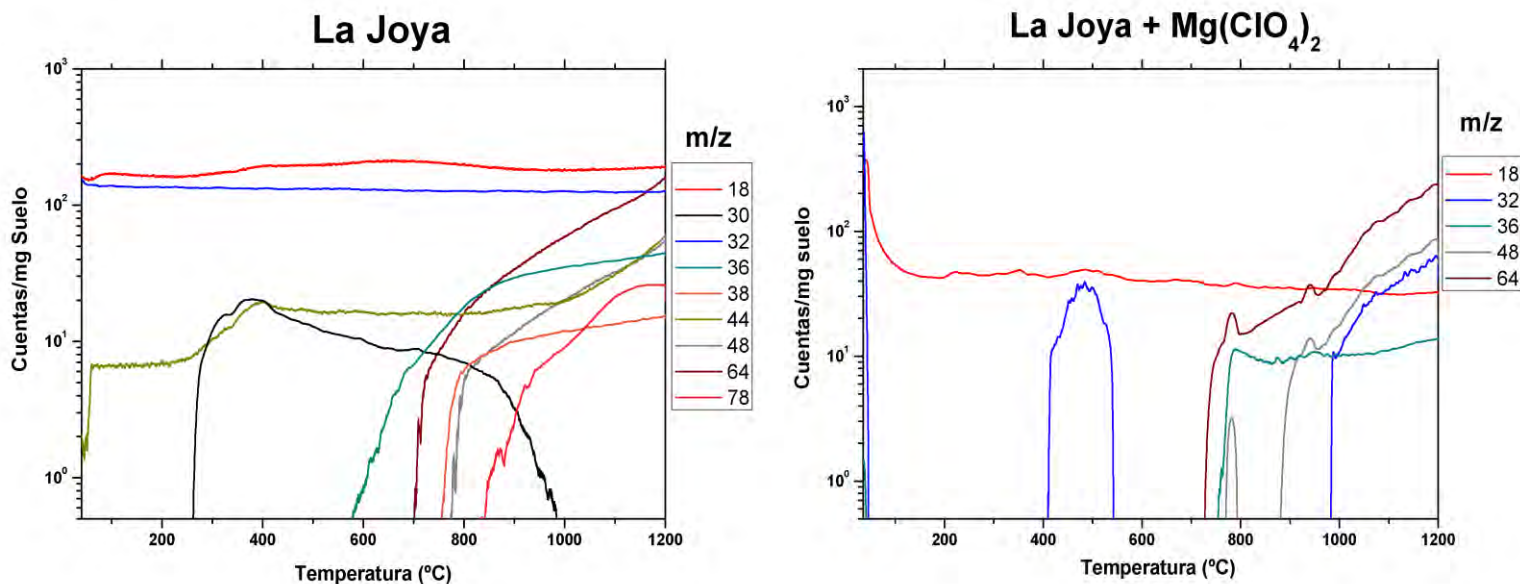


Figura 16.- Termovolatilización acoplada a espectrometría masas de suelo de la Joya (Perú).

La muestra de suelo del desierto de la Joya ubicado en Perú, se tomó de la zona más hiperárida, este suelo ya ha sido caracterizado por Navarro-González, *et al.*, (2006) y Valdivia-Silva (2009), los cuales reportan un contenido de 20-30 ppm de carbono orgánico Total (TOC), δ^{13} igual -21.4, y un cociente C/N de 0.3. En la figura 16, se puede observar que el termograma obtenido de esta muestra de suelo sin la adición de perclorato (izquierda) presenta los iones m/z 18, 30, 32, 36, 38, 44, 48, 64, 78; cuya naturaleza ya se mencionó anteriormente. Los iones fragmento 48 y 64 se relacionan con los iones SO^+ y SO_2^+ , respectivamente. El termograma obtenido del análisis de la muestra de suelo del desierto de la Joya con 1% de la sal de percloratos (figura 15, derecha), presenta menos iones y nivel de respuesta en comparación con el que no tiene sal, de hecho, sólo aparecen los iones fragmento: 18, 32, 36, 48 y 64. El ion 30 desaparece en el termograma de la muestra de suelo dopada con perclorato, mientras que en el otro termograma se desprende desde los 350 °C, muestra un máximo alrededor de los 400 °C y desaparece cerca de los 1000 °C. Con respecto al ion fragmento 32, podemos observar que en

el termograma de la izquierda su respuesta independiente del programa térmico empleado, mientras que en el termograma de la derecha hay una notoria liberación de O_2 después de 400 °C y hasta aproximadamente 550 °C. La respuesta del ion 36 es menor para el caso de la muestra con perclorato. El ion 78 que se observa, se relaciona con el benceno y éste a su vez con la materia orgánica; desaparece al agregar la sal de perclorato.

• 4.1.3 # 726 de la Antártica

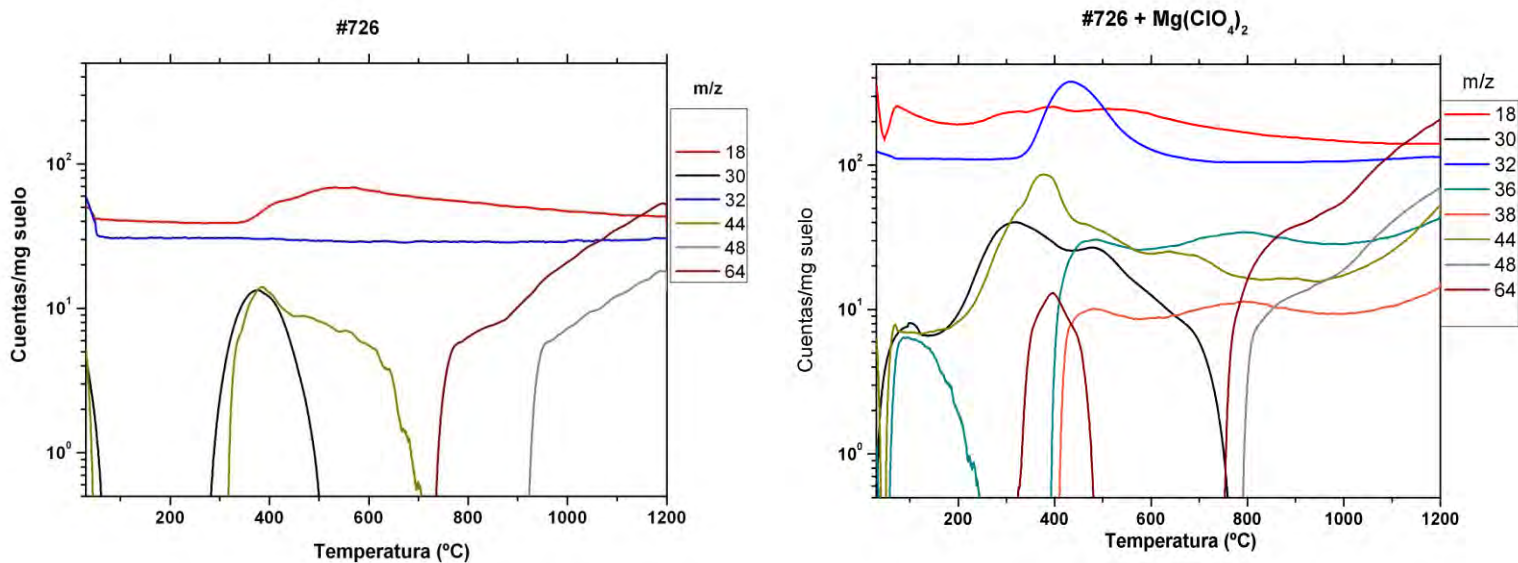


Figura 17.- Termovolatilización acoplada a espectrometría de masas de suelo #726 proveniente de la Antártica.

El suelo de la muestra #726 proveniente de la antártica, contiene alrededor de 60-90 ppm de TOC, presenta $\delta^{13}\text{C}$ -24, y un cociente C/N igual a 0.3 (Navarro-González, *et al.*, 2010). Los termomogramas de la figura 17 muestran, para el caso donde no se adiciona perclorato (izquierda), que los principales iones fragmento m/z producidos por la termovolatilización de dicho suelo son: 18, 30, 32, 44, 48 y 64. Para el caso de la muestra con adición de perclorato: 18, 30, 32, 36, 38, 44, 48 y 64. Los perfiles térmicos de los iones fragmento m/z 36 y 38 son los correspondientes a la presencia de HCl, debido al patrón isotópico del cloro y que por el perfil de liberación sugieren estar relacionados con la descomposición térmica de la sal perclorato utilizada. Además de observar una diferencia en los fragmentos de masa en uno y otro análisis, notamos un efecto muy notorio en el perfil de respuesta del fragmento m/z 32, del O_2 , cuya respuesta obtiene un máximo para la muestra con percloratos a aproximadamente 400 °C, que correspondería a la temperatura de descomposición térmica de la sal de magnesio usada. La respuesta de m/z 44 comienza a temperaturas menores para el caso de la muestra con percloratos, registrándose un máximo cerca de 400 °C y disminuyendo su respuesta ligeramente

a lo largo del intervalo de temperaturas, estudiado (30-1200 °C). Los fragmentos de masa 48 y 64 correspondientes a la ionización del dióxido de azufre para generar SO^+ y SO_2^+ , respectivamente, registran menor respuesta en las muestra de suelo dopadas con perclorato de magnesio.

- 4.1.4 Los valles secos de la Antártica

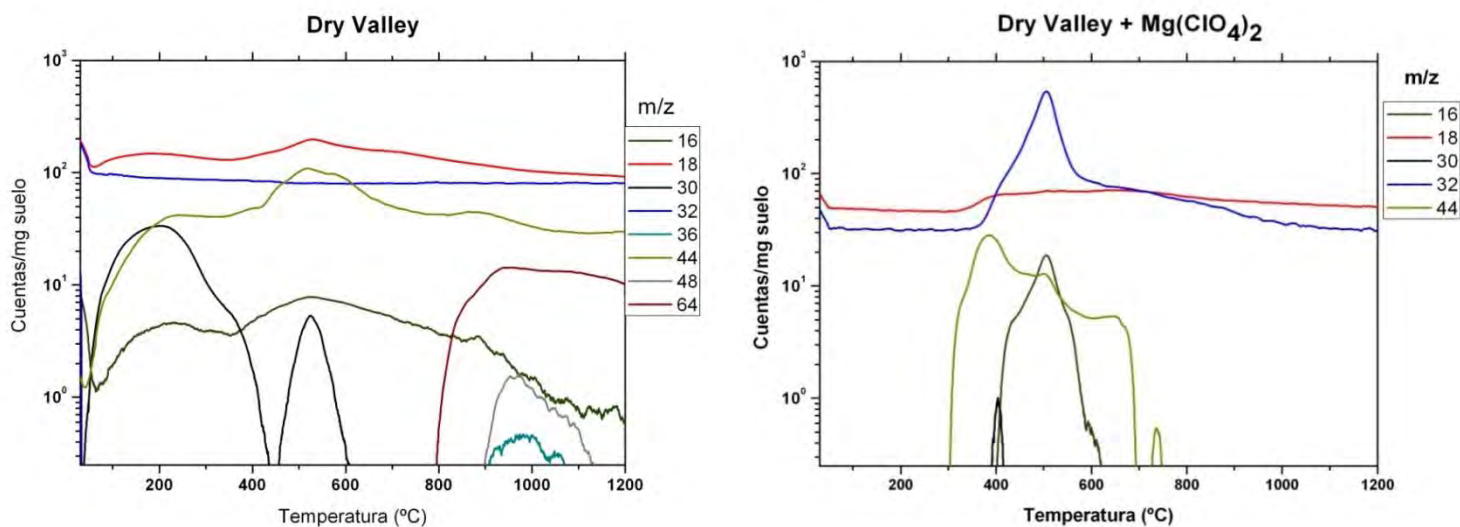


Figura 18.- Termovolatilización acoplada a espectrometría de masas de suelo de los Valles Secos de la Antártica.

La muestra de suelo conocida como *Linnaes Terrace*, se obtuvo en la zona conocida como McMurdo, en los Valles Secos de la Antártica. La caracterización previa reporta un contenido de entre 20-30 ppm de carbono orgánico, un valor de δ^{13} de -25 y un cociente de C/N de 0.9 (Navarro-González, *et al.*, 2010). Al someterse a la Termovolatilización, la muestra sin perclorato se caracteriza por liberar los m/z 16, 18, 30, 32, 36, 44, 48 y 64, lo que se puede observar en la figura 18 (izquierda). El termograma de la muestra con percloratos sometida al régimen de temperatura descrito anteriormente, no libera el ion fragmento 16 que se presume proviene del CH₄. Dicho ion reduce su presencia notablemente, se localiza entre los 400-600 °C, registrando un máximo en 500 °C; presumiblemente se oxida debido a la gran cantidad de oxígeno y al efecto de la temperatura, por lo que muy probablemente lo que se registra es el ¹⁶O y no CH₄. El ion 30 presenta una muy notable disminución a las temperaturas (~400 °C) en la muestra de suelo dopada con perclorato. El ion fragmento de masa m/z 32 proporciona un perfil ascendente de respuesta desde ~400 °C y se advierte notoriamente un máximo ~500 °C (Devlin, 1986), respuesta que se atribuye a la descomposición del ClO₄⁻. Los m/z 48 y 64 relacionados

con el SO_2 no se registran cuando hay perclorato en las muestras. Existe una reacción colateral o de inhibición de estos fragmentos de masa en presencia de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

- 4.1.5 *Otway Massif* en la montaña Grosvenor, Antártica

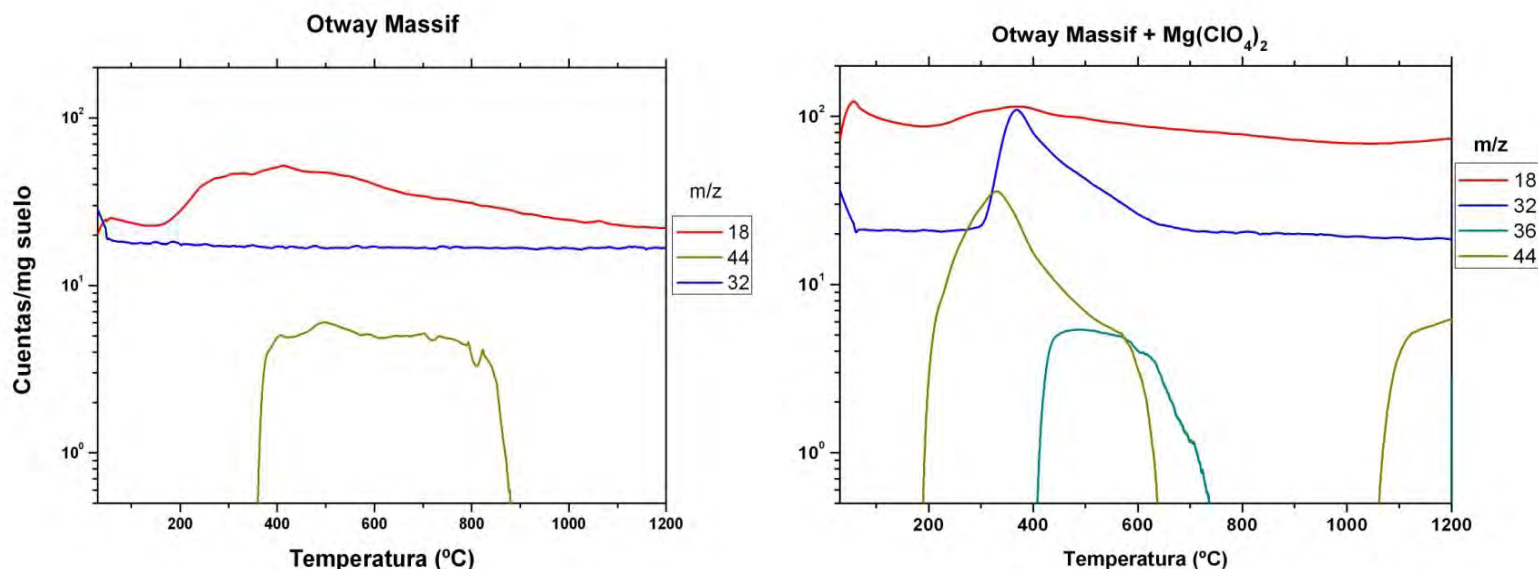


Figura 19.- Termovolatilización acoplada a espectrometría de masas de suelo de *Otway Massif*, Antártica.

La muestra de suelo conocida como *Otway Massif* se obtuvo de las montañas Grosvenor en la Antártica, presenta entre 10-20 ppm de C orgánico total (TOC), un δ^{13} de -25, y un cociente C/N de 1 (Navarro-González, *et al.*, 2010). La figura 19 presenta la comparación de termogramas sin y con adición de perclorato de magnesio. Los principales iones fragmentos m/z que se registran de la termovolatilización acoplada a masas de dicho suelo son: 18, 32 y 44. En el caso de la muestra dopada con percloratos, se nota el aumento de la respuesta del ion 18; asumiendo que es del H₂O proveniente de la misma sal, como subproducto del efecto del perclorato o desorción de éste compuesto de la matriz del suelo. El ion fragmento m/z 32 (O₂) para el caso de la muestra dopada, registra un aumento rápido, teniendo un máximo poco antes de 390 °C y decayendo hacia temperaturas >600 °C. Además se registra la presencia de ion 36 entre los 400 y casi 750 °C, que podría estar relacionado con la liberación de Mg(ClO₄)₂. Con respecto al fragmento de masa 44, éste no registra una liberación importante y lo hace a temperaturas por encima de las 400 °C y hasta casi los 900 °C, muy probablemente

provenientes de la descomposición de carbonatos, propios del suelo. Este mismo ion comienza a mostrarse a menor temperatura cuando se añade perclorato a la muestra de suelo, logrando un máximo a poco más de 300 °C, y decayendo su liberación por encima de los 600 °C. Esto estaría mostrando que hay una buena diferencia entre lo presentado por las muestras sin presencia de perclorato y las que lo contienen. El ClO_4^- se está descomponiendo a temperaturas alrededor de ~380 °C lo que se nota con el rápido aumento de m/z 32, presumiblemente O_2 , lo que estaría provocando la oxidación a más bajas temperaturas de materia orgánica.

- 4.1.6 Valle del Panoche, EU.

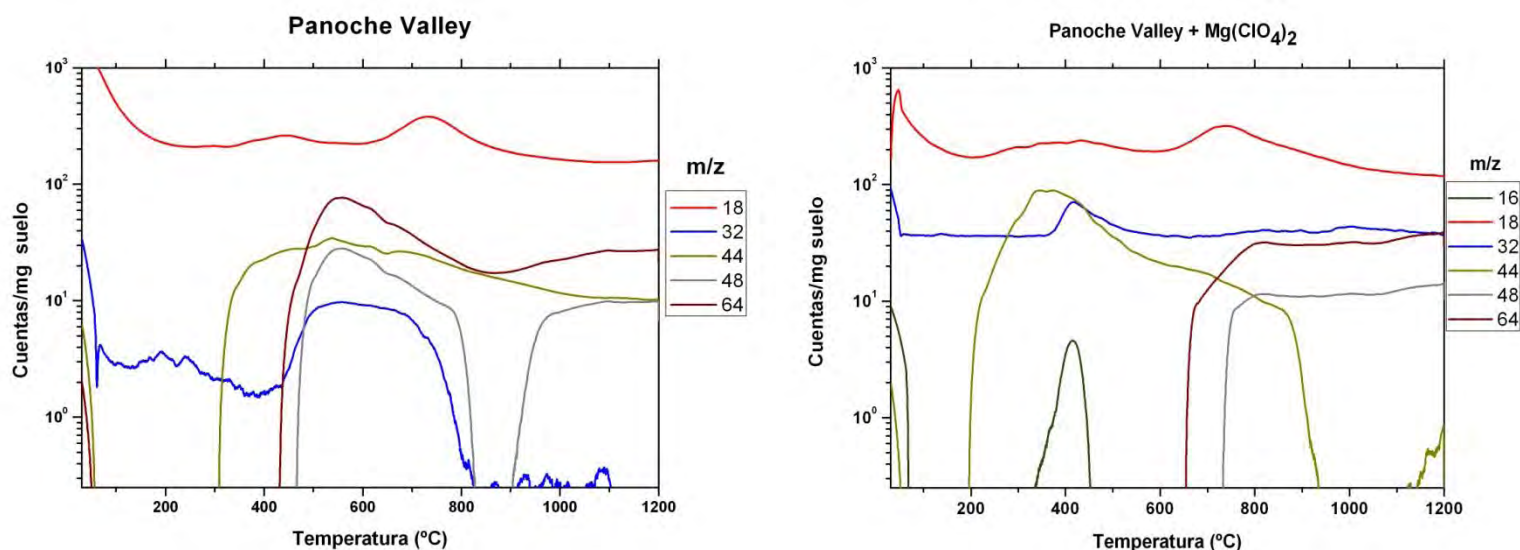


Figura 20.- Termovolatilización acoplada a espectrometría de masas de suelo del Valle de Panoche en EU.

El suelo proveniente del Valle de Panoche en los EU, es un suelo rico en jarosita, contiene carbono orgánico total (TOC) entre 140-180 ppm C con un δ^{13} igual a -27 y un C/N de 7.4 (Navarro-González, *et al.*, 2006). El análisis por TV-MS de la muestra sin adición de percloratos (figura 20, izquierda) muestra los iones fragmentos (m/z): 18, 32, 44, 48 y 64. En presencia de perclorato los principales iones son: 16, 32, 44, 48 y 64, como se puede observar en la figura 20 (termograma lado derecho). La diferencia radica en el perfil de respuesta y se puede observar, por ejemplo, para m/z 16 está totalmente correlacionado con el ion 32, esto puede ser prueba clara que se trata de ^{16}O en el primer caso y O_2 en el segundo, provenientes de la descomposición térmica del perclorato de magnesio. Para el caso del ion fragmento con m/z 44, en el ensayo sin perclorato se perfila el registro a partir de 300 °C y prácticamente mantiene el mismo nivel de respuesta hasta completar el programa de temperatura. Es muy posible que este perfil sea el resultado, a bajas temperaturas, de múltiples compuestos orgánicos y a mayores temperaturas de orgánicos refractarios, ya que por la naturaleza rica en sulfatos de este suelo no se espera una gran respuesta de CO_2 provenientes de carbonatos. En

el termograma de la muestra de suelo con presencia de percloratos, éste mismo (m/z 44) comienza a tener una respuesta creciente desde 200 °C, logrando una respuesta máxima entre 350 y 400 °C; poco a poco disminuye su respuesta hasta decaer de manera muy apresurada cerca de los 900 °C. Muy probablemente la cantidad de O_2 liberado ocasiona esa intempestiva respuesta de m/z 44. Los iones fragmentos m/z 48 y 64 están relacionados con la liberación de SO^+ y SO_2^+ ; estos fragmentos se registran a partir de temperaturas >450 °C, manteniendo la respuesta hasta finalizar el programa térmico en la muestra sin percloratos. En cambio, en la muestra que se dopa con percloratos, estos iones se registran a temperaturas por encima de los 650 °C y con menor respuesta de abundancia.

- 4.1.7 Desierto de Mojave, EU

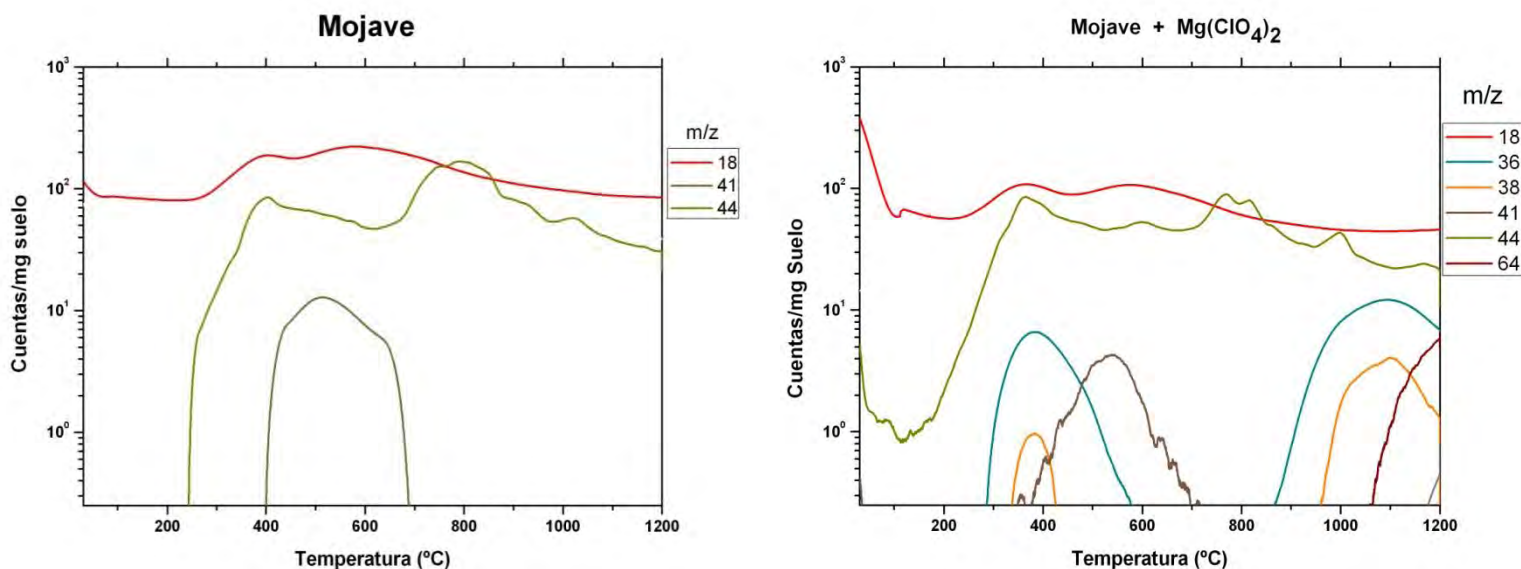


Figura 21.- Termovolatilización acoplada a espectrometría de masas del suelo del desierto de Mojave, EU.

La muestra de suelo proveniente del desierto de Mojave en los EU, tiene un contenido de materia orgánica total entre 145-260 ppm de C, presenta un valor de $\delta^{13}\text{C}$ -25 y el cociente de C/N es de 9.5 (Navarro-González, *et al.*, 2006). Los resultados obtenidos de la técnica de TV-MS que se observan en la figura 21, muestran muy distintas respuestas dependiendo del tipo del ensayo. En el caso de la muestra que no se le adiciona perclorato, notamos que los iones fragmentos más importantes son: 18, 41 y 44. Se puede suponer que pertenecen a H_2O , a producto de la degradación térmica de orgánicos (fragmentos orgánicos C-3) y CO_2 respectivamente. El ion con m/z 44 muestra dos máximos, centrados alrededor de 380 °C y 800 °C; este perfil es proveniente, en primer lugar de la oxidación de materia orgánica y el segundo de la descomposición de carbonatos. Respecto al termograma obtenido de la muestra de suelo a la que se le adicionó perclorato, éste revela una liberación mayoritaria de los iones fragmento: 18, 36, 38, 41, 44 y 64. Los iones fragmento m/z 36 y 38 (H^{35}Cl y H^{37}Cl) aparecen alrededor de 300 °C decayendo hacia los 600 °C y teniendo un máximo en 400 °C. Estos perfiles pueden

deberse a la liberación de Cl^- en sus dos formas isotópicas comunes (^{35}Cl y ^{37}Cl) desde el perclorato. El ion molecular m/z 44, ahora resulta desde temperaturas más bajas, aunque mantiene el registro de los máximos a las temperaturas antes mencionadas.

• 4.1.8 Suelo simulante JSC Mars-1

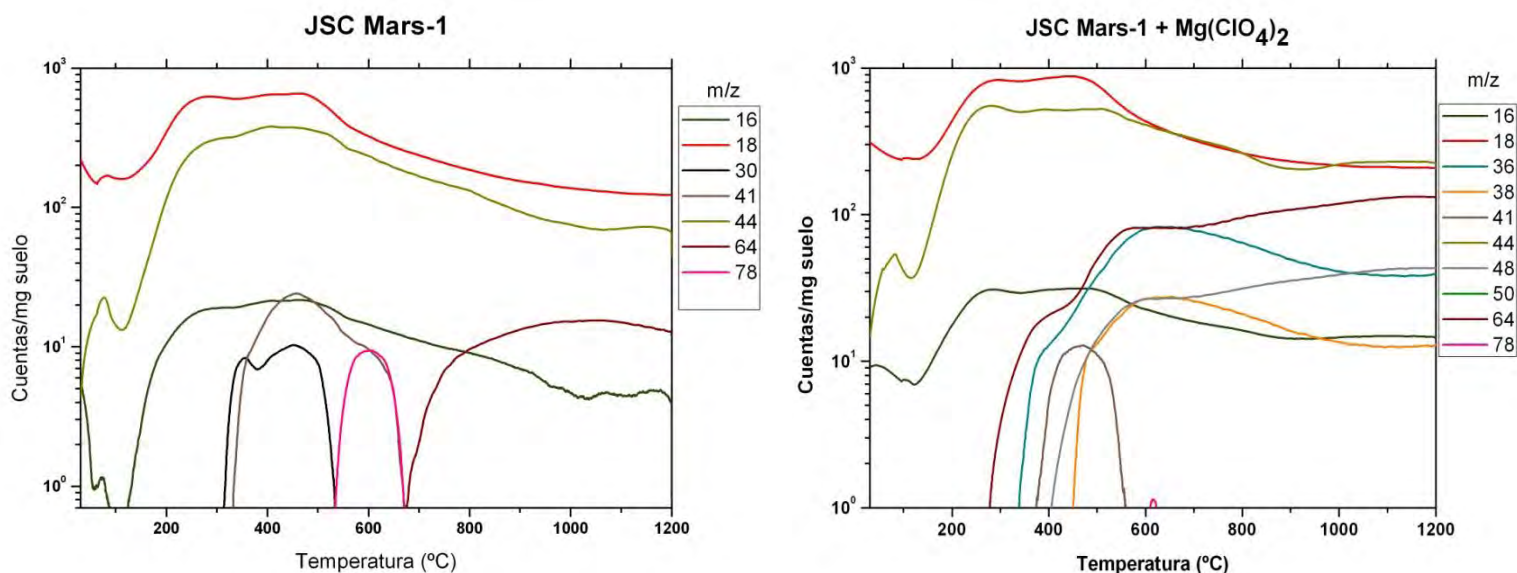


Figura 22.- Termovolatilización acoplada a espectrometría de masas de suelo simulante JSC Mars-1.

El suelo simulador al marciano preparado por la NASA y conocido como *JSC Mars-1*, es un espécimen rico en hierro, el principal componente de este suelo es basalto erosionado conocido como palagonita, proveniente de un cono de ceniza al sur del Mauna Kea, volcán ubicado en Hawaii, EU. Este suelo tiene propiedades espectrales en el visible y en el infrarrojo cercano, muy similares a los que presenta la superficie de Marte establecidos por detección remota (Allen, *et al.*, 1998). Además, los principales elementos inorgánicos en este suelo coinciden aproximadamente con la mayor composición de los suelos en los sitios de aterrizaje del Vikingo. Este suelo posee entre 1200-1400 ppm de C, con un valor de $\delta^{13}\text{C}$ de -24 y un cociente C/N de 11.2 (Navarro-González *et al.*, 2006). Los iones fragmento más representativos de la liberación por TV-MS de esta muestra sin adición de perclorato son: 16, 18, 30, 41, 44, 64 y 78 (ver figura 22, izquierda); la naturaleza química estos iones fragmentos m/z se infiere como metano, agua, óxido nítrico, C-3 (producto de la descomposición térmica de orgánicos), CO_2 , SO_2 y benceno, respectivamente. Cuando a esta muestra de suelo se le adiciona perclorato de

magnesio al 1%, y se realiza la técnica de extracción y análisis TV-MS, se liberan los iones fragmentos: 16, 18, 36, 38, 41, 44, 48, 64 y 78 (vea la figura 22 derecha). La gran diferencia entre las dos muestras se puede observar al comparar los dos termogramas, radica en que el caso con perclorato, los iones fragmento m/z 36 y 38 probablemente son de las especies cloradas $H^{35}Cl$ y $H^{37}Cl$ aparecen desde temperaturas >300 °C, manteniéndose hasta el final el programa de temperaturas a 1200 °C. Los iones fragmento m/z 30, 41 y 78 disminuyen notoriamente su abundancia, respecto a la muestra sin $Mg(ClO_4)_2$. En particular se puede observar que el m/z 30 presente en la termograma de la izquierda entre 300 y 500 °C prácticamente no se registra en termograma de la muestra de suelo dopada con perclorato (fig. 21-derecha). El ion fragmento 41 que en el experimento sin perclorato se observa con un máximo alrededor de los 450 °C, disminuye su respuesta en el experimento con ClO_4^- , en intervalo de temperaturas e intensidad de respuesta. El ion fragmento m/z 78 que presumiblemente corresponda al benceno en el experimento sin perclorato, desaparece por completo en el termograma obtenido del suelo con perclorato, esto debido a la liberación de O_2 que posiblemente lleve el benceno a CO_2 . La liberación de los iones 48 y 64, corresponde a la evolución de los iones SO^+ y SO_2^+ totalmente relacionados con la descomposición de sulfatos del suelo simulante del marciano.

➤ 4.2 Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (Pyr-GC-MS)

➤ 4.2.1 Desierto de Atacama, Chile.

En la figura 23 están las gráficas comparativas de los análisis hechos con la muestra del Desierto de Atacama, Chile con (líneas rojas) y sin (líneas azules) adición de perclorato. El análisis de las muestras de suelo pirolizadas a la que no se le adiciona perclorato, revela que los

principales compuestos volátiles y térmicamente estables que se desprenden después del calentamiento termovolatilización son: NO, O₂, C₆H₆, CO₂, C₆H₅-CH₃, CO₂ y N₂O. El H₂O es también un producto principal, su abundancia aumenta al incrementarse la temperatura, suponemos que se origina a partir de procesos de deshidratación de minerales del suelo por desorción o rompimiento de enlaces de coordinación; una pequeña fracción es debida a la oxidación de materia orgánica. El CO₂ es el segundo producto más abundante; a bajas temperaturas (200 °C) el rendimiento es bajo, pero rápidamente se incrementa al aumentar la temperatura, su máximo de abundancia ocurre a temperaturas >750 °C. Existen tres posibles fuentes de CO₂, (a) absorción atmosférica (<200 °C); (b) oxidación de materia orgánica a temperaturas >200 °C y (c) descomposición térmica de carbonatos a temperaturas >450 °C. El O₂ ocupa el tercer lugar en cuanto a la abundancia de los gases desprendidos con valor máximo registrado a ~750 °C. Se produce a bajas temperaturas (<350 °C) por la deshidroxilación de minerales en arcillas, y a altas temperaturas (>500 °C) es debido a la descomposición de óxidos metálicos (Al, Fe, etc.) y no metálicos (C, N, P, S, Cl, etc.). En las muestras de suelo que contienen percloratos es claro el aumento en la respuesta obtenida desde la temperatura de pirólisis más baja. El NO registra un máximo a 750 °C y es producto de la oxidación térmica de orgánicos nitrogenados a temperaturas menores a 500 °C, así como de la degradación de nitratos a temperaturas mayores a ésta (>500 °C). Sin embargo, es notoria la inhibición de éste volátil en las muestras con perclorato que se les realiza pirólisis. Un compuesto interesante que se detecta en muestras de suelo con ausencia de percloratos es el N₂O; este compuesto es originado por la oxidación térmica de orgánicos nitrogenados, pero se registró su máximo rendimiento a 750 °C. El C₆H₆ (benceno) y el C₆H₅CH₃ (tolueno) son los principales compuestos orgánicos detectados y se forman con bajo rendimiento a 500 °C, la máxima temperatura alcanzada por la misión Vikingo. Sus mayores rendimientos se obtuvieron a 750 °C (Navarro-

González *et al.*, 2003 y 2006). La formación de ácido fórmico (HCO_2H) una molécula orgánica oxidada que fue reportada con anterioridad (Navarro-González *et al.*, 2003) por experimentos similares del mismo suelo de Atacama, no fue detectado como un producto final en este estudio, pero se ha encontrado que se origina en la cámara de ionización del espectrómetro de masas por reacciones del ion molecular debido a la ionización por impacto electrónico del CO_2 con una forma más oxidada del carbono, en la presencia de una fuente de hidrógeno. El análisis de resultados de la muestra del suelo que fue mezclada con 1% de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, muestran un pico cromatográfico cuyo tiempo de retención es de 10.85 min, el cual fue identificado mediante su patrón de fragmentación con respecto a los de la biblioteca Wiley como clorometano CH_3Cl . El cromatograma de la figura 24 muestra la separación e identificación de compuestos clorados como el CH_3Cl y CH_2Cl_2 . Sorprendentemente, no se detecta C_6H_6 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$; en cambio se detecta CH_3Cl y CH_2Cl_2 desde temperaturas de 350 y 500 °C, respectivamente, y estos compuestos alcanzan su máximo de producción entre 500-750 °C. Estos compuestos clorados no son formados en el tratamiento térmico de muestras de suelo del Desierto de Atacama a las cuales no se les adiciono percloratos. Aunque es importante mencionar que no es normal que no se formen estos halogenuros por tratamientos térmicos sobre muestras ambientales (Laniewski *et al.*, 1998), pero sí es inesperado que estos compuestos sean los productos exclusivos de la pirólisis del material orgánico contenido en muestras de suelo dopadas con percloratos y que detectaron en su momento las dos sondas Vikingo en el análisis del suelo marciano.

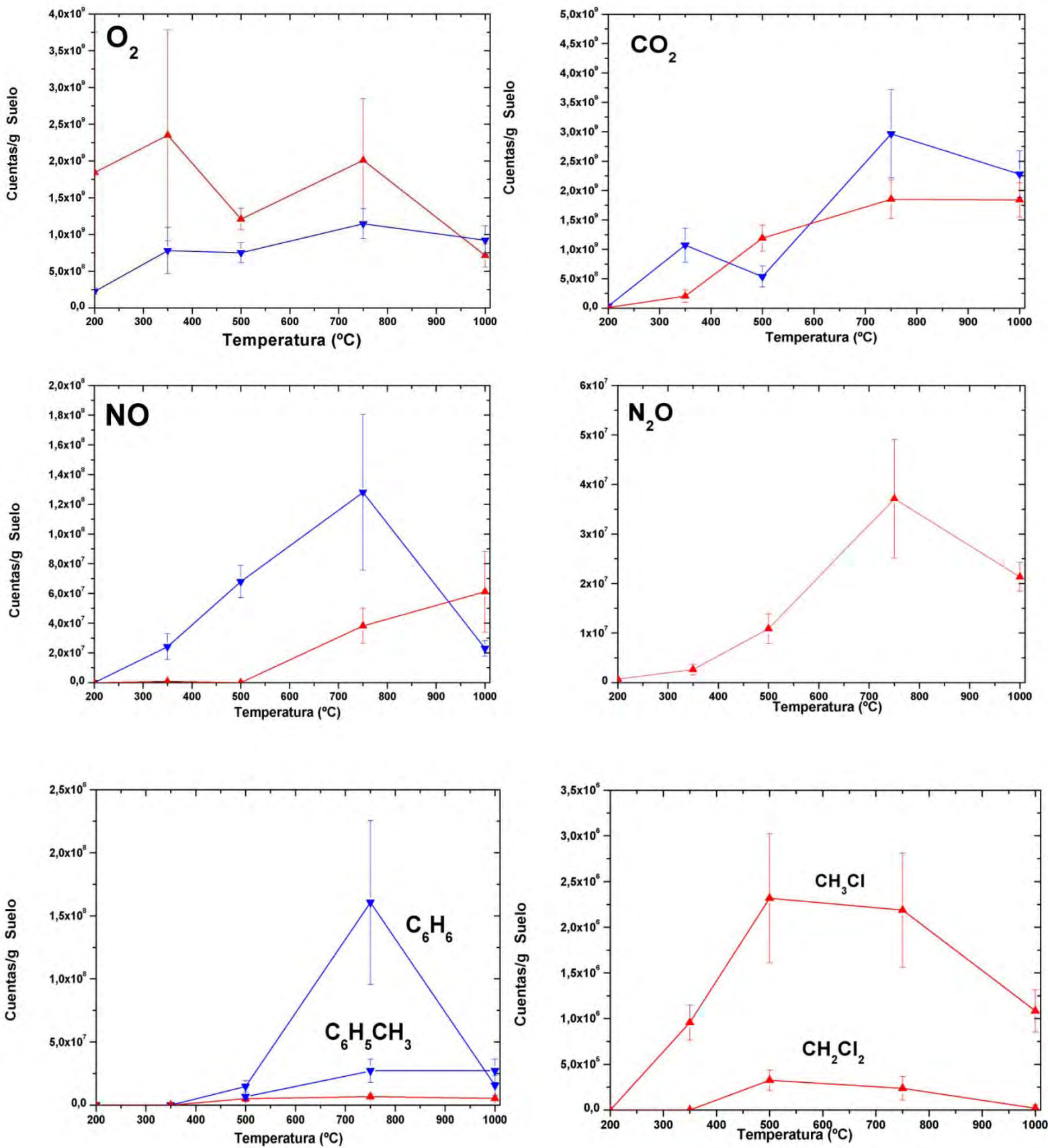


Figura 23.- Gráficos de respuesta de Desierto de Atacama con (▲) y sin (▼) adición de perclorato.

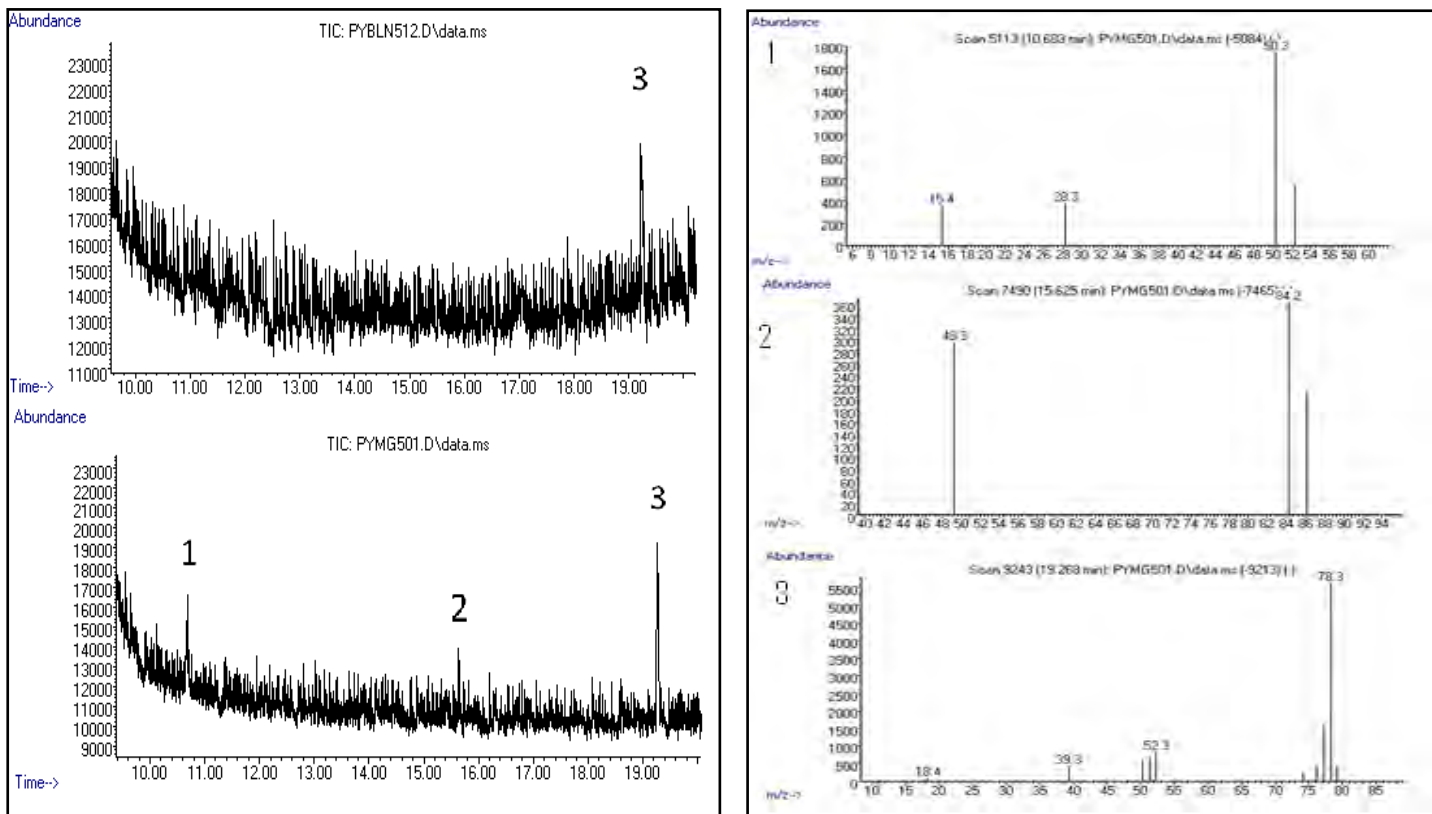


Figura 24.-Izquierda: cromatograma iónico total (CIT) de una muestra de Yungay, desierto de Atacama pirolizada a 500 °C. Se observa la separación de 1.- CH_3Cl , 2.- CH_2Cl_2 , 3.- C_6H_6 identificados por espectrometría de masas. La imagen de la derecha muestra los espectros de masa experimentales de cada pico cromatográfico presentado.

➤ 4.2.2 Desierto de La Joya, Perú

Los compuestos volátiles que se desprenden al pirolizar el suelo del desierto de La Joya, con y sin percloratos son: CO_2 , O_2 , NO , N_2O , SO_2 y CH_3Cl . La figura 26 muestra los gráficos comprando los ensayos con y sin adición de percloratos. Las diferencias más significativas ocurren a temperaturas mayores a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Para el caso del CO_2 y O_2 , el cambio se nota a temperatura $>750\text{ }^\circ\text{C}$; dicho suelo se caracteriza por presentar bajos niveles de materia orgánica, por ende, la liberación de este compuesto (CO_2) a estas temperaturas es probable provenga de la descomposición térmica de carbonatos que contiene el suelo, y la liberación de O_2 se ve incrementada significativamente cuando existe percloratos en la muestra, seguramente provenientes de la descomposición térmica de esta sal. En general el NO disminuye y el N_2O aumenta cuando se agrega perclorato. La respuesta de SO_2 también fue valorada, este compuesto desaparece cuando se adiciona perclorato a la muestra. Este compuesto es producto del proceso de descomposición de sulfatos de minerales presentes en este suelo. Al parecer existe una reacción colateral aun no determinada que inhibe la liberación de SO_2 . Cuando se le adiciona perclorato a la muestra de suelo y se piroliza, hay la liberación de clorometano (CH_3Cl), pero a diferencia del Desierto de Atacama, éste se desprende a partir de los 1000°C . Como menciona, dicho compuesto probablemente sea un subproducto de la reacción de descomposición térmica del ClO_4^- liberando Cl que ahora reacciona con materia orgánica refractaria propia del suelo. La figura 25 muestra la comparación de TIC sin adición de perclorato (fig. 25-A) y con $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (fig. 25-B) Muestra cómo se registra el pico cromatográfico identificado como clorometano.

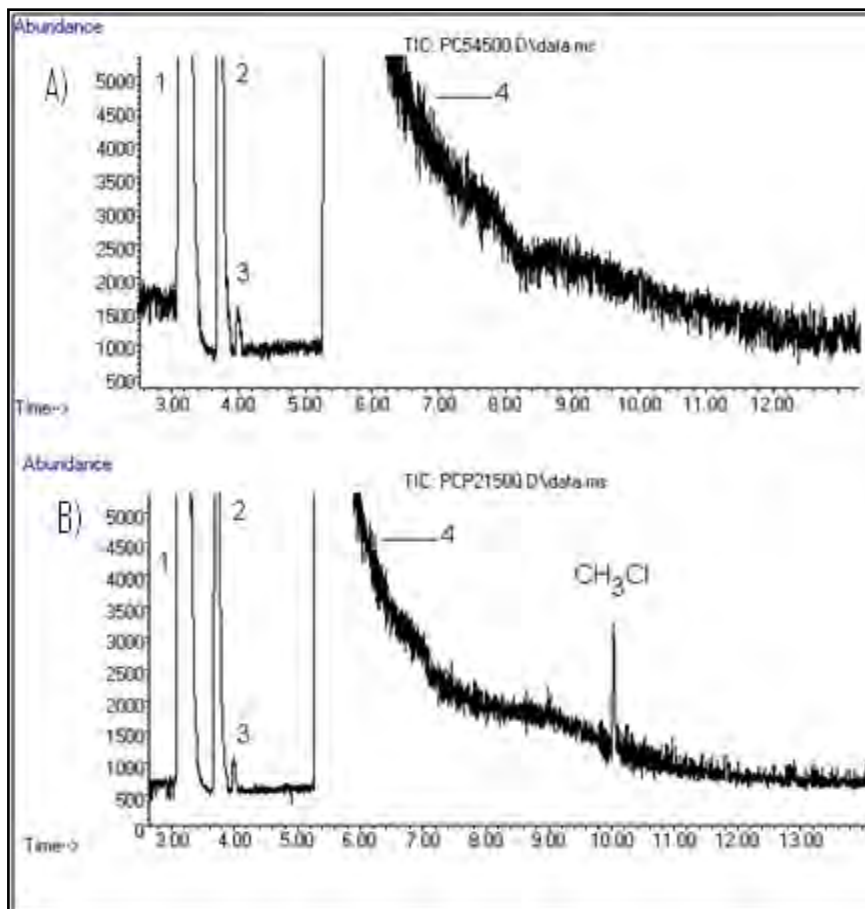
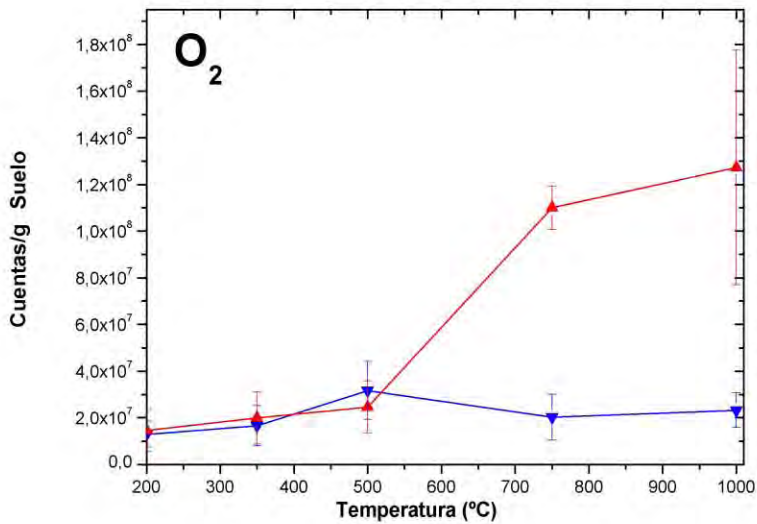
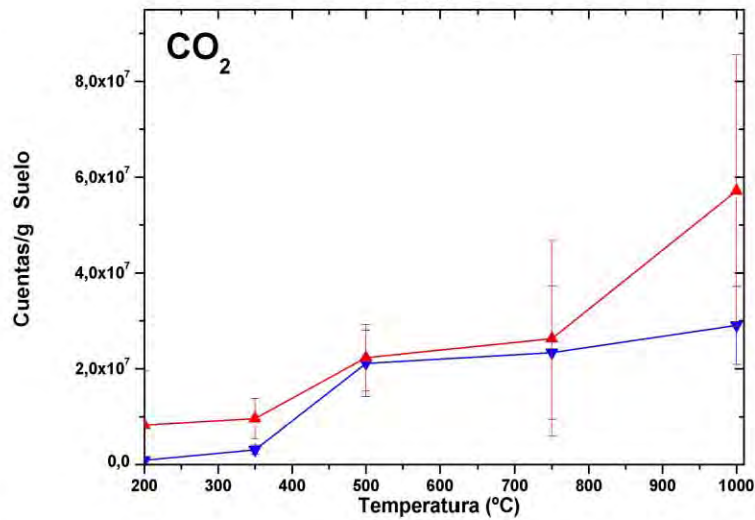


Figura 25. Comparación de cromatogramas obtenidos del desierto de La Joya. El TIC A) fue el registro de un ensayo de pirolisis a 500 °C sin adición de perclorato. TIC B) fue el resultado del análisis de éste análogo con 1% de perclorato. 1.-Mezcla N₂/O₂, 2.-CO₂, 3.- N₂O, 4.- H₂O

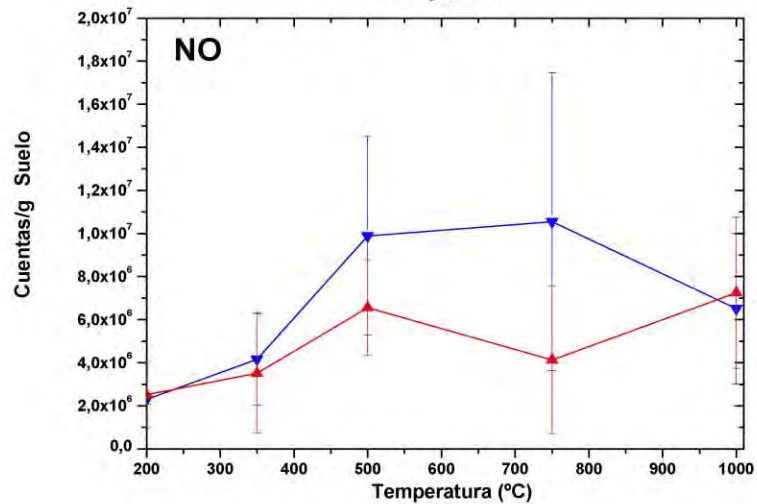
La Joya, Perú



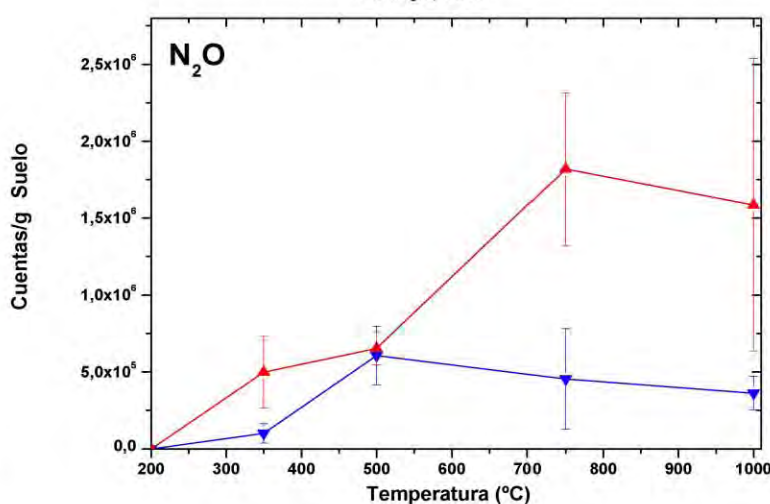
La Joya, Perú



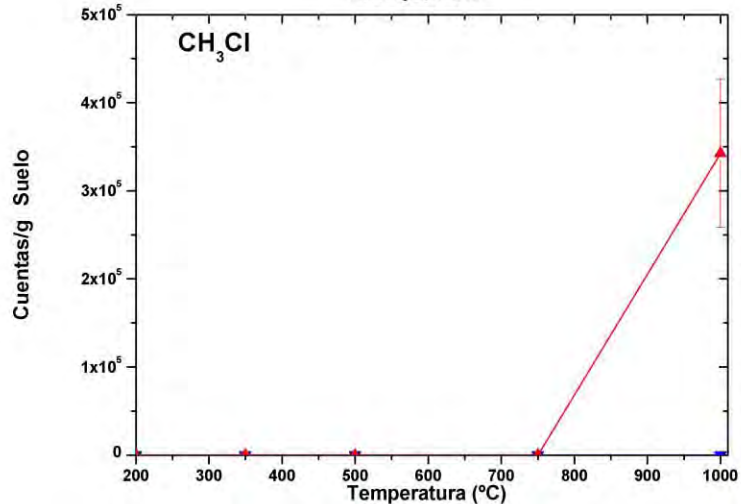
La Joya, Perú



La Joya, Perú



La Joya, Perú



La Joya, Perú

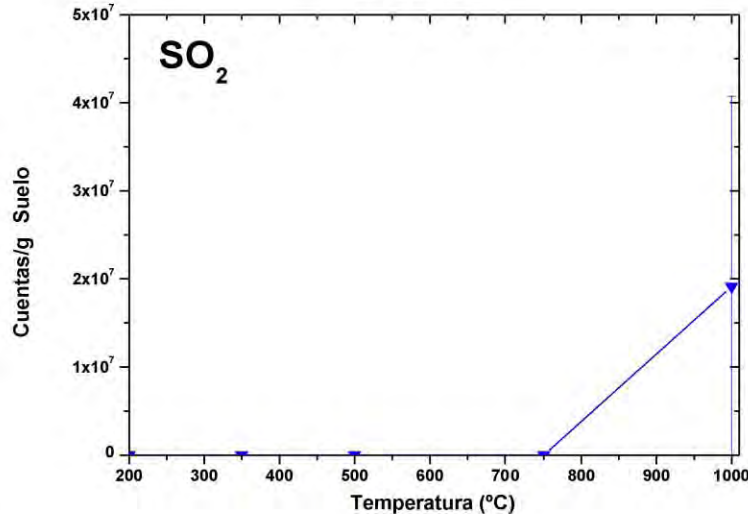
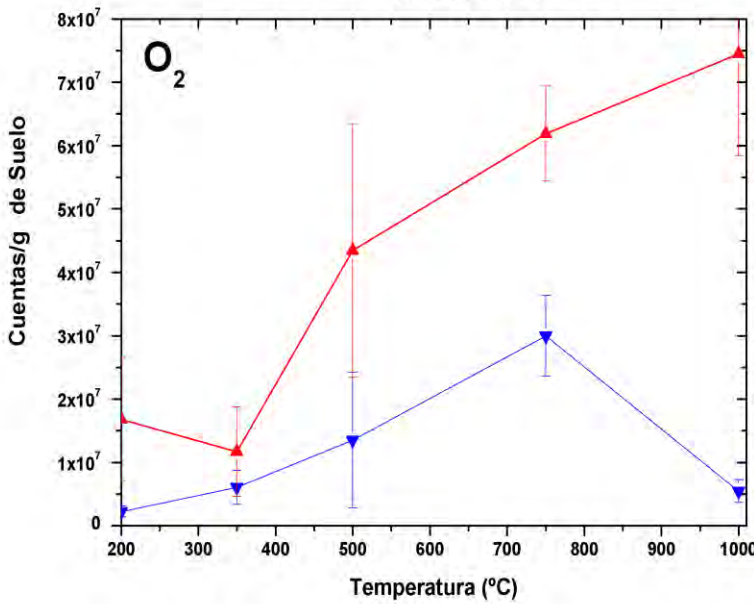


Figura 26.- Gráficos de respuesta del Desierto de La Joya con (\blacktriangle) y sin (\blacktriangledown) adición de $Mg(ClO_4)_2$

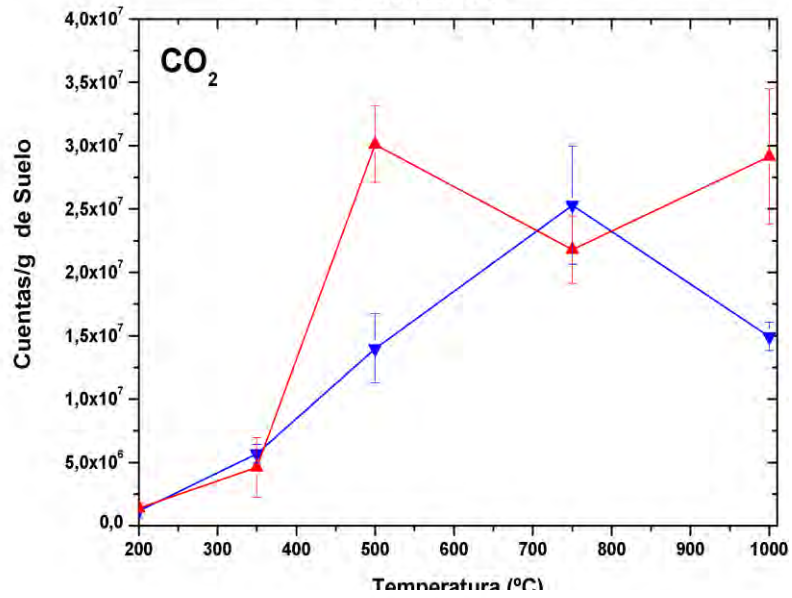
➤ 4.2.3 Muestra #726 de la Antártica

La figura 27 muestra los resultados de la pirolisis realizada al suelo de la muestra #726 con (▲) y sin (▼) adición de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Se nota el efecto de añadir perclorato de magnesio a este análogo, ya que la liberación de oxígeno es muy superior en el caso de la muestra con perclorato, es una liberación que aumenta con la temperatura y está relacionada con la descomposición térmica del perclorato. Respecto al CO_2 , su respuesta es muy parecida tanto para la muestra con y sin perclorato, esto muy probablemente porque el material orgánico en este suelo es muy limitado, así que los efectos combinados de temperatura y presencia de oxígeno no se notan. A su vez, el NO claramente se ve inhibida su liberación cuando está presente el ClO_4^- , es de notar que este compuesto proviene de la descomposición de compuestos nitrogenados, pero la descomposición del ClO_4^- afecta esa liberación. El único compuesto clorado registrado para la pirolisis de este suelo es CH_3Cl el cual aparece a partir de $350\text{ }^\circ\text{C}$ - $750\text{ }^\circ\text{C}$.

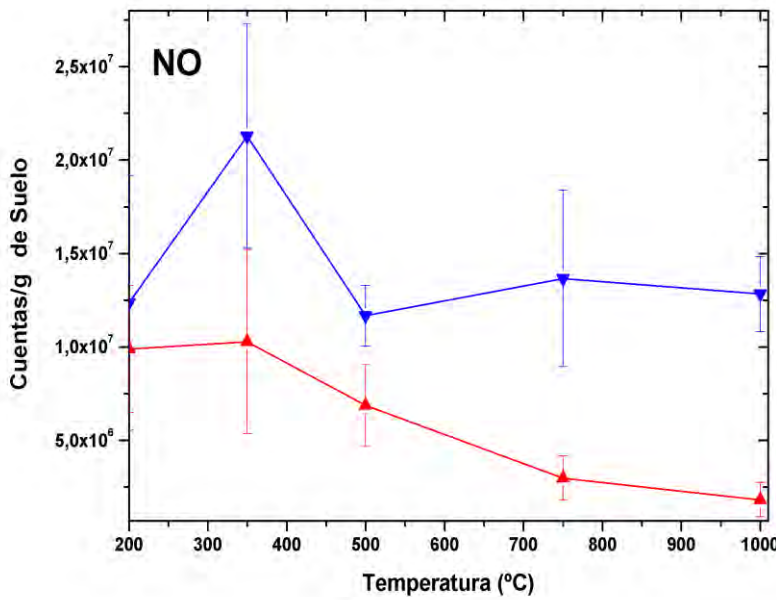
Antártica #726



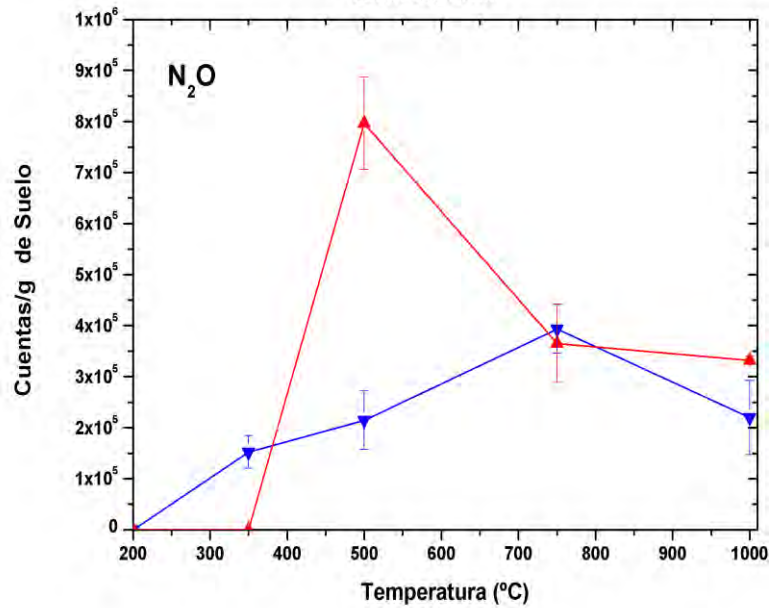
Antártica #726



Antártica #726



Antártica #726



Antártica #726

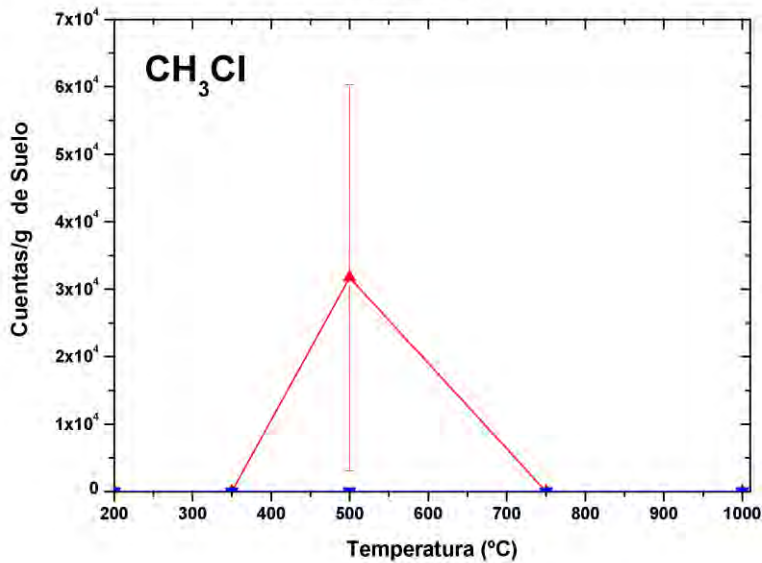
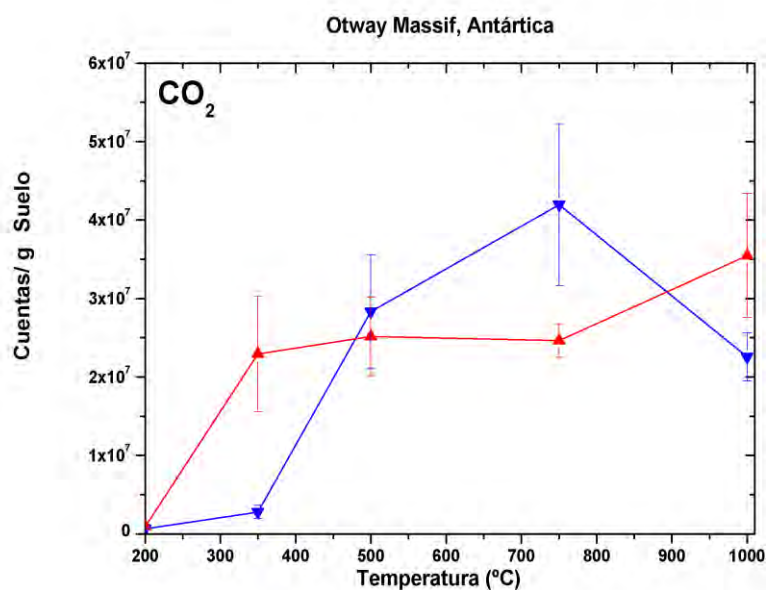
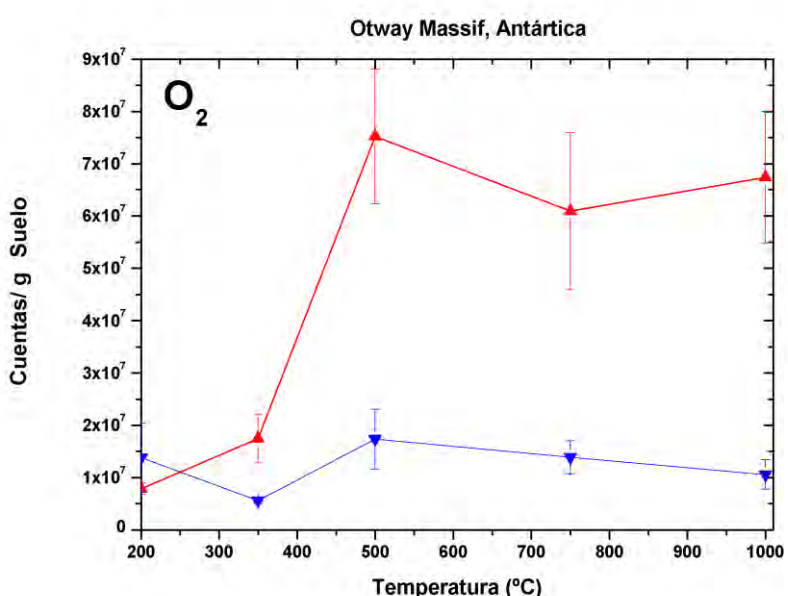


Figura 27.- Gráficas de respuesta de la muestra #726 de la Antártica con (▲) y sin (▼) adición de Mg(ClO₄)₂

➤ 4.2.4 Muestra de suelo del glaciar Otway Massif

La figura 28 muestra el monitoreo de 8 gases registrados con el análisis de la muestra conocida como Otway Massif. Tres de los 8 iones que se monitorearon en este suelo: 16, 64 y 78, correspondientes a CH_4 , SO_2 y C_6H_6 respectivamente, sólo muestran respuesta cuando no está presente el perclorato de magnesio. N_2O (ion 44, con tiempo de retención de 5.3 min) únicamente muestra respuesta cuando se añade ClO_4^- a la muestra cuando las temperaturas de pirólisis son 500 y 750 °C. De manera similar, CH_3Cl muestra respuesta cuando se agrega la sal de cloro mencionada al suelo; sin embargo, las señales se registran a 350 y 500 °C. Las respuestas de CO_2 y NO , no muestran diferencias cuando se añade o no $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Las 2 son muy similares en ambos experimentos, ya que ambas barras de error caen dentro de los márgenes de ambos tipos de respuestas. La señal con una gran distinción entre el agregar o no perclorato fue el O_2 . La respuesta muestra una gran liberación de este compuesto en las muestras que contienen perclorato, y se notan muy fácilmente desde temperaturas >350 °C, lo que indica que proviene de la descomposición térmica de la sal agregada al suelo. La figura 29 muestra la diferencia entre los TIC de un experimento sin y con adición de perclorato.



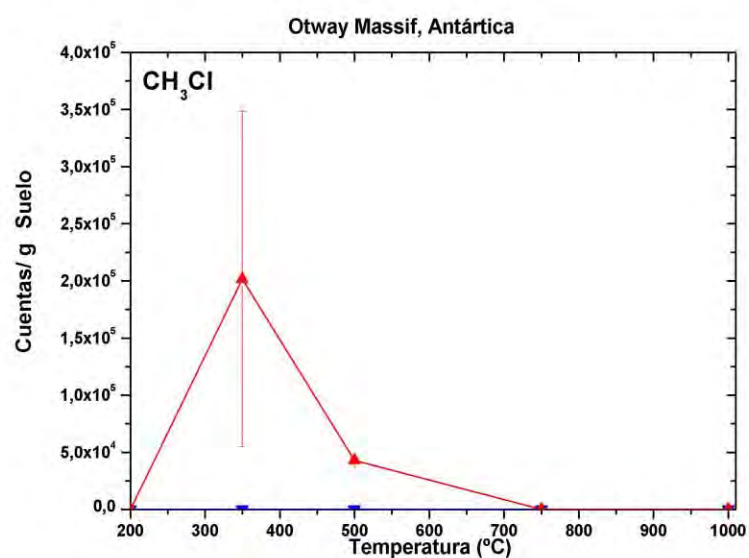
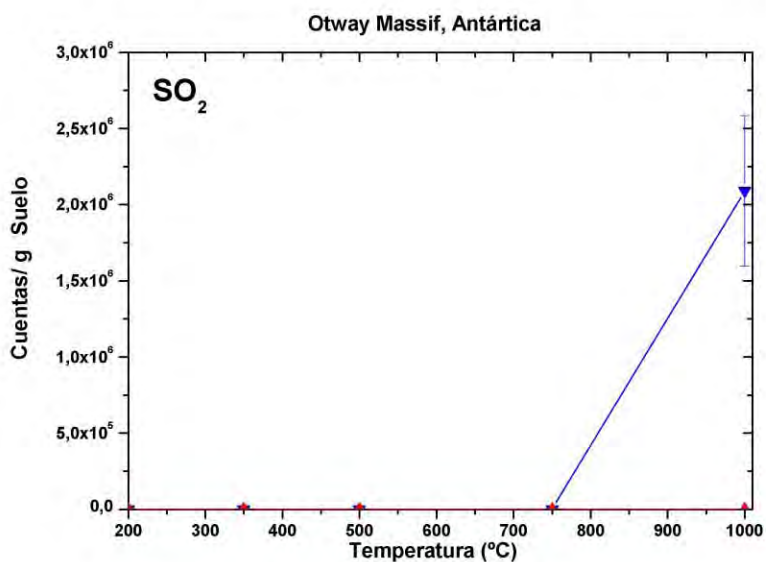
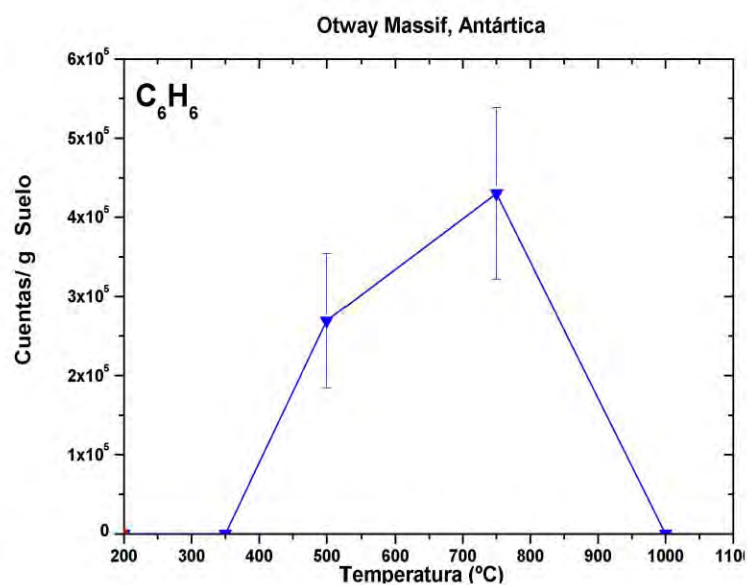
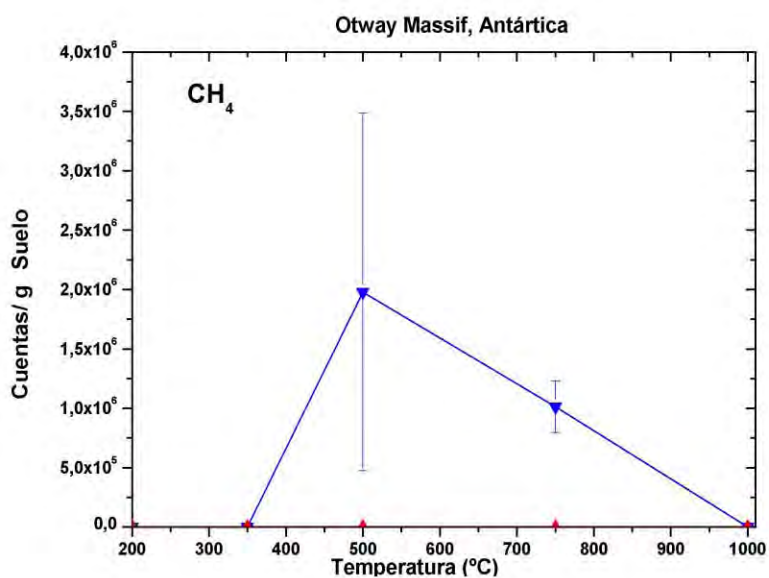
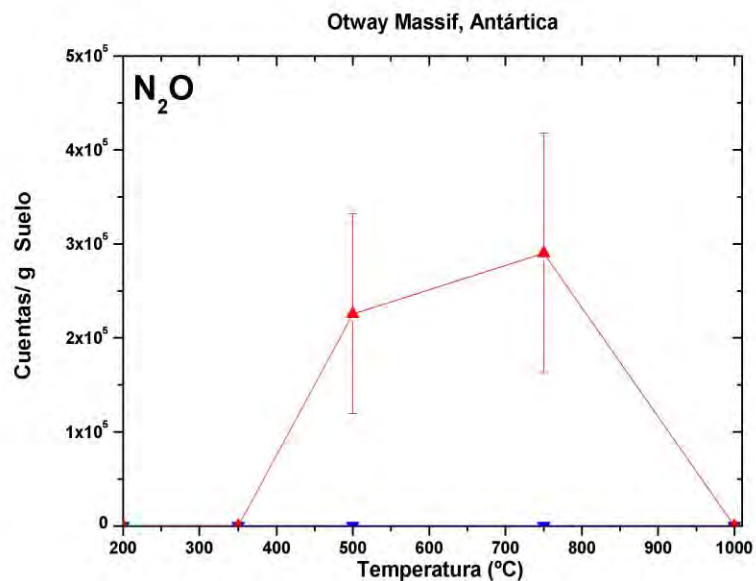
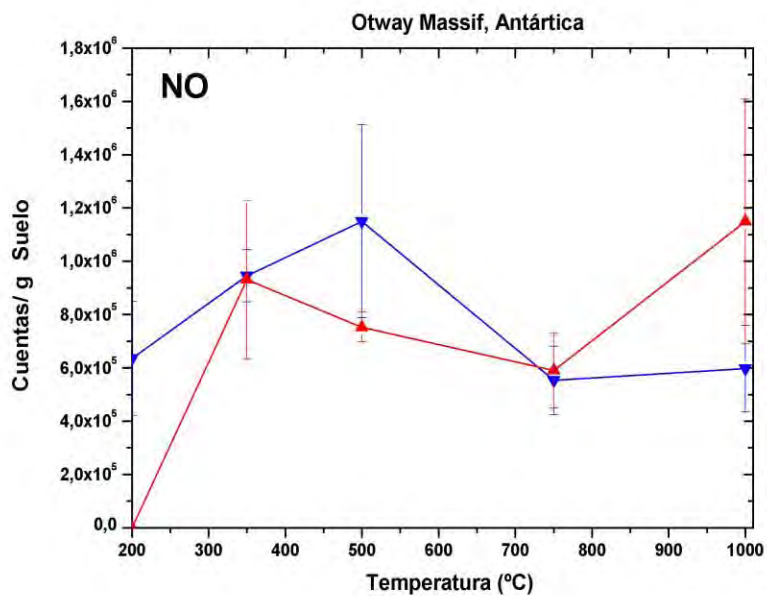


Figura 28.-Gráficos de respuesta de la pirólisis del suelo de Otway Massif, Antártica, con (▲) y sin (▼) perclorato de magnesio

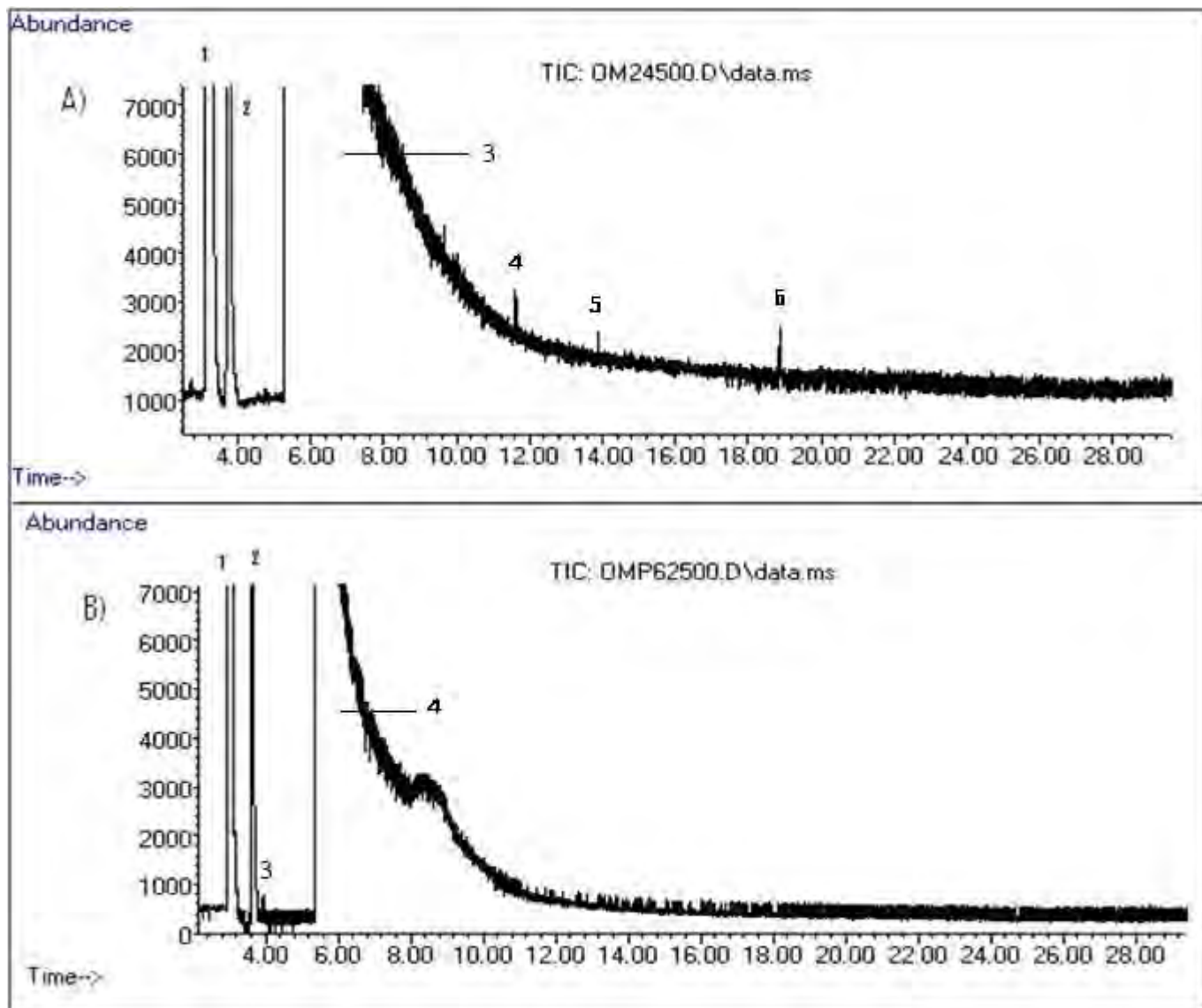


Figura 29.-Comparación de los cromatograma iónicos totales de los ensayos sin perclorato (A) y con perclorato (B) calentados a 500 °C. A) 1.-N₂/O₂, 2.-CO₂, 3.- H₂O, 4.- Acetaldehído, 5.-Ácido oxálico, 6.-Benceno. B) 1.-N₂/O₂, 2.-CO₂, 3.- N₂O, 4.- H₂O

4.2.5 Muestra de suelo de los Valles Secos de la Antártica

La figura 31 muestra los resultados de la pirolisis del suelo de los Valles Secos de la Antártica. Los análisis indican que sólo produce: O₂, CO₂, NO y N₂O. Para el caso del O₂, se muestra un incremento a temperaturas ≥ 500 °C en el lote de experimentos con adición de perclorato respecto a los experimentos *blanco*. El gráfico de la respuesta de CO₂ también muestra diferencias entre uno y otro, pero a temperaturas ≥ 750 °C. Respecto a la señal de NO, ésta mantiene la tendencia de inhibirse en los experimentos dopados con Mg(ClO₄)₂, sobre todo a temperaturas de pirólisis mayores a 500 °C. La respuesta de N₂O es superior en la serie de análisis con presencia de percloratos desde 350°C que en los ensayos tipo blanco. En la figura 30 (comparación de TIC) no se observa la formación de algún compuesto clorado.

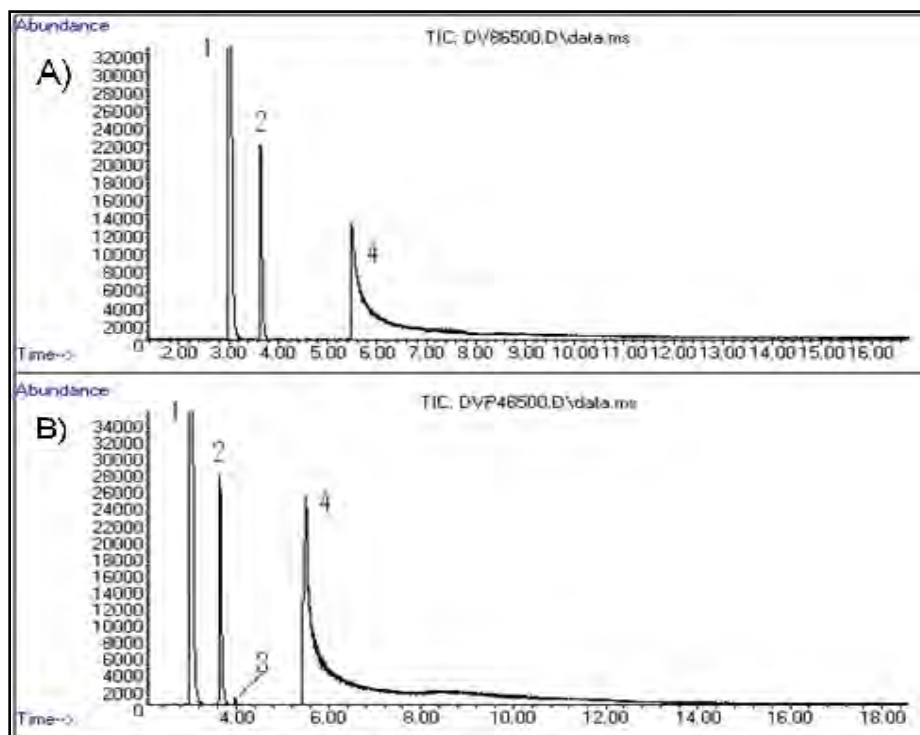


Figura 30.-Comparación de los cromatograma iónicos totales (TIC) de los ensayos sin perclorato (A) y con perclorato (B) de los Valles Secos de la Antártica calentados a 500 °C. 1.-N₂/O₂, 2.-CO₂, 3.- N₂O, 4.-H₂O.

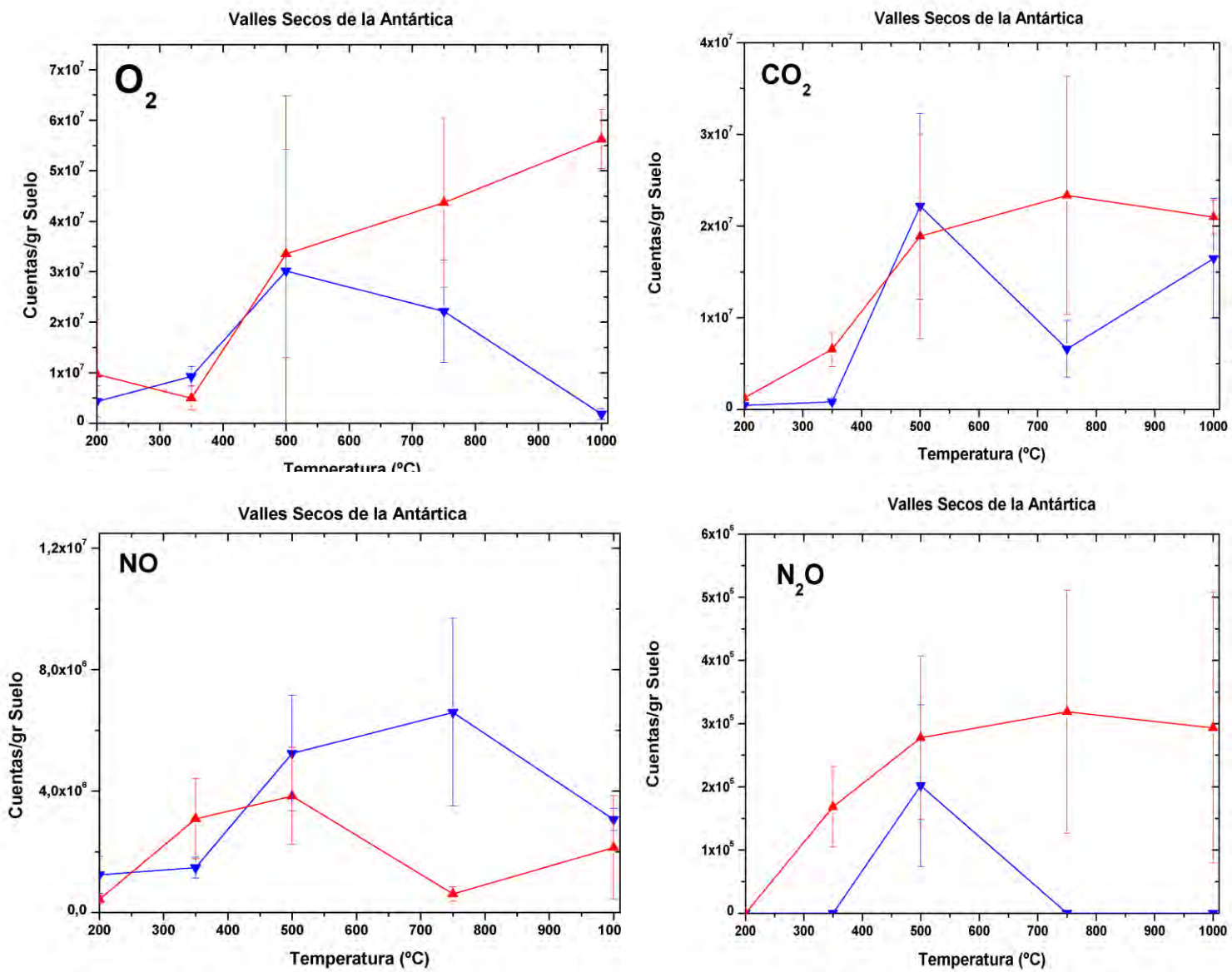


Figura 31.- Respuestas de la pirólisis del suelo de los Valles secos de la Antártica con (▲) y sin (▼) perclorato de magnesio.

➤ 4.2.6 Valle del Panoche, EU

Los picos cromatográficos, identificados como CH₄ y SO₂ (figura 32), sólo aparecen en las muestras a las que no se les añadió perclorato y en especial la señal correspondiente a CH₄, resulta en las mayores temperaturas de extracción, algo que no se ve en los otros análogos. Esto probablemente se deba a efectos, propios de esta matriz, que en particular es rica en óxidos de hierro. La respuesta de CO₂ sugiere que la presencia de percloratos oxida más materia orgánica, sin embargo, la señal correspondiente al O₂ no se ve mucho mayor en las muestras con perclorato que sin ésta sal. La respuesta de N₂O nuevamente sólo aparece cuando se realiza la extracción y análisis en muestra con perclorato, y dichas respuestas únicamente a 350 y 500°C de temperatura de pirólisis. La señal de NO se comporta de manera distinta si comparamos con los demás análogos. La señal sólo surge a 1000 °C y es más grande en el lote dopado con Mg(ClO₄)₂.

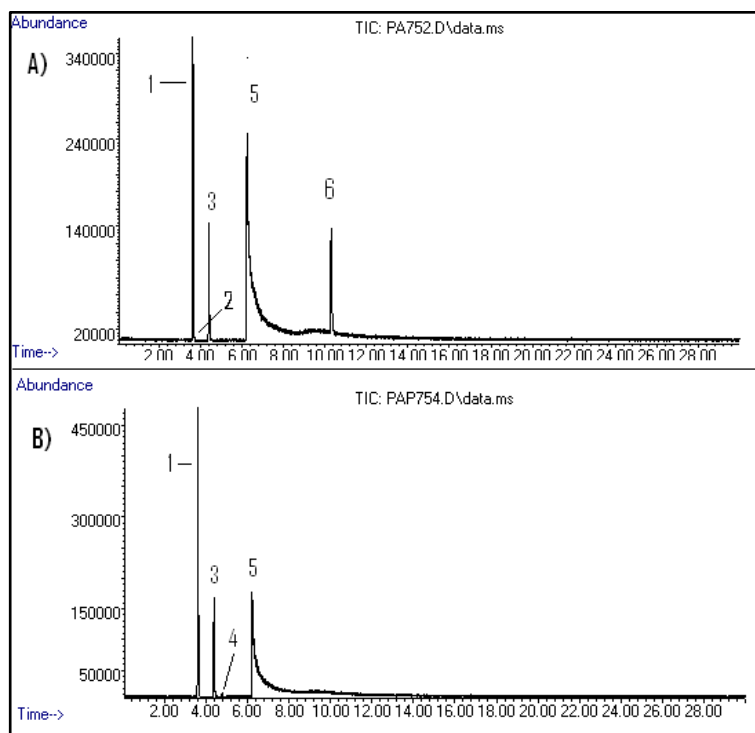


Figura 32. - Comparación de los cromatograma iónicos totales de los ensayos sin perclorato (A) y con perclorato (B) del Valle de Panoche, EU, calentados a 750 °C. 1.-N₂/O₂ 2.-CH₄, 3.-CO₂, 4.- N₂O 5.-H₂O, 6.-SO₂.

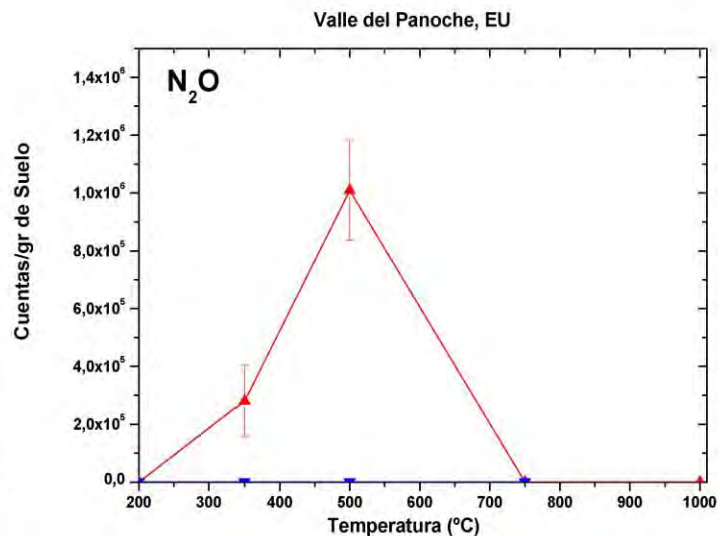
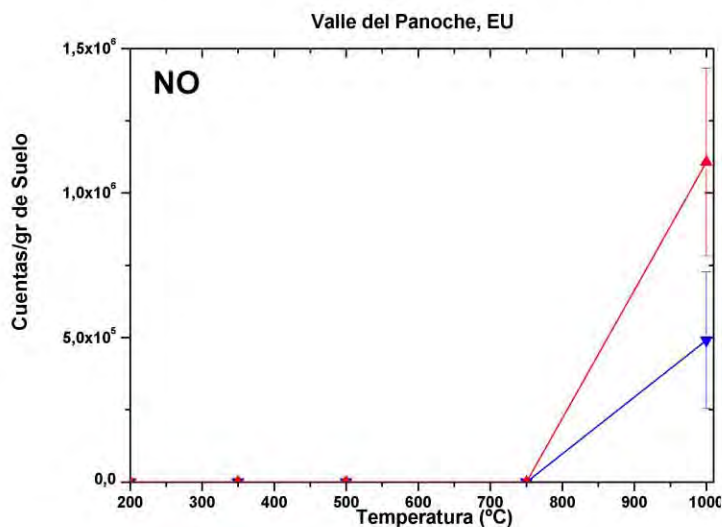
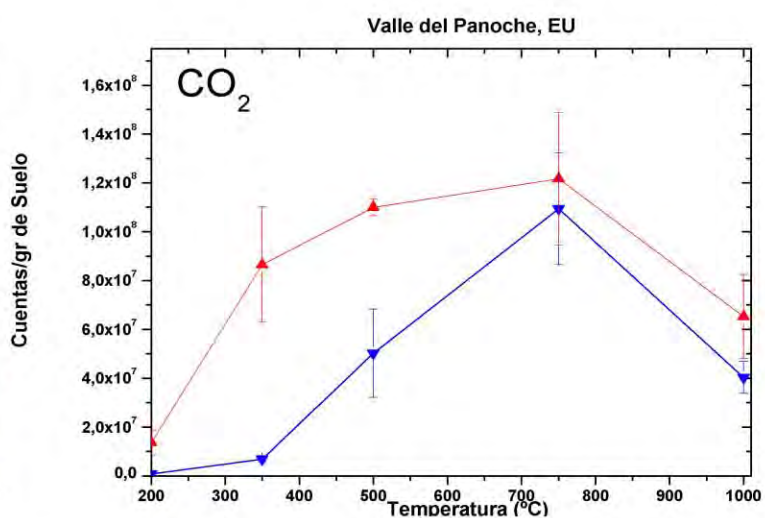
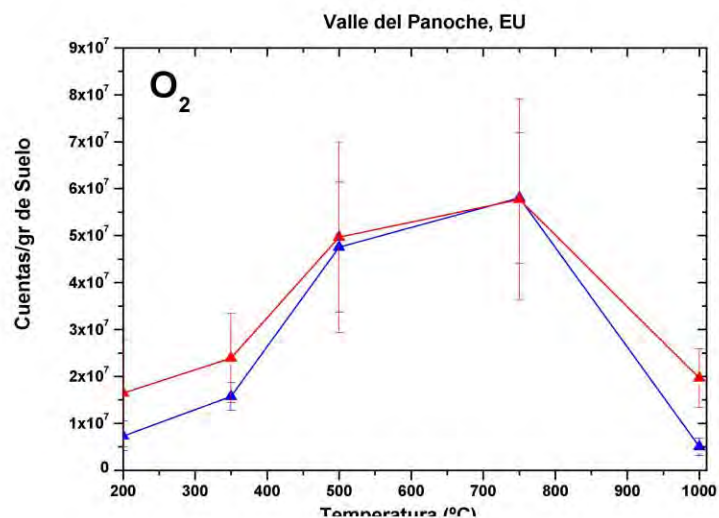
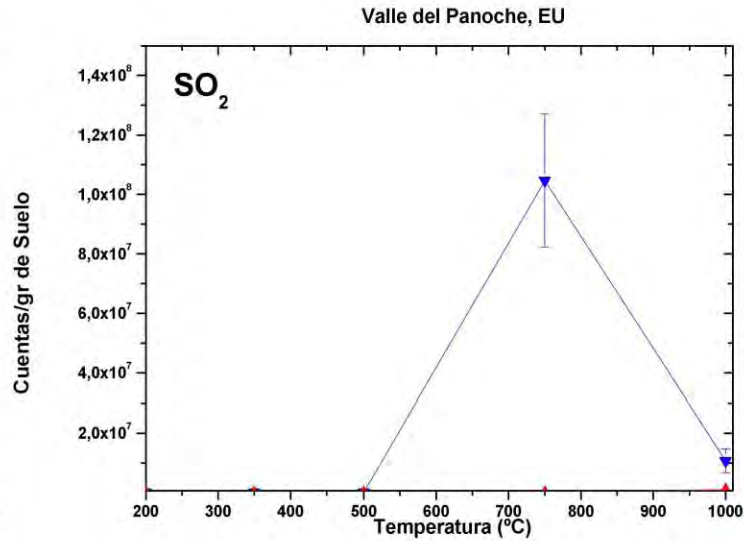
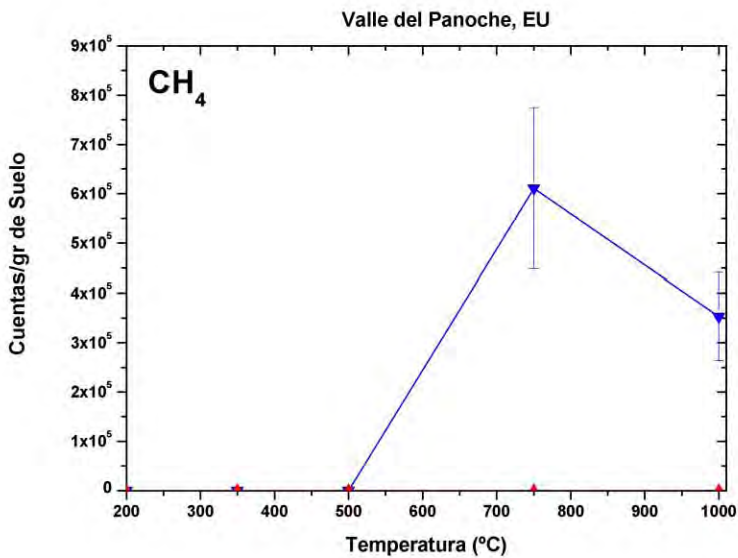


Figura 33.- Gráficos de respuesta de la muestra del Valle de Panoche, EU, con (▲) y sin (▼) Mg(ClO₄)₂

➤ 4.2.7 Desierto de Mojave, EU

Este desierto presenta alto contenido de materia orgánica (145-260 ppm, Navarro *et al.*, 2006) a comparación de otros suelos y en muy diversos compuestos. La figura 34-A muestra sólo un ejemplo del resultado de la pirólisis de este a suelo a 500 °C, entre los 10 y 26 minutos de análisis cromatográfico. En la imagen 34-B está el TIC de una muestra del lote preparado con perclorato de magnesio, donde notoriamente la liberación de los orgánicos es más limitada, debida a la oxidación promovida por la descomposición de ClO_4^- y las temperaturas presentes. A su vez, se ve el pico cromatográfico relacionado con el clorometano, cuya identificación es por el equipo de espectrometría de masas. Como se observa, este pico no está en el análisis de la muestra sin adición de ClO_4^- y es muy evidente la señal en los análisis del lote de muestras adicionadas con esta sal de perclorato. Los gráficos de la figura 35 muestran el comportamiento de los gases monitoreados para este suelo análogo. El CH_3Cl tiene un máximo de abundancia a 500 °C, pero se registra desde 350° C decayendo su nivel de respuesta hacia los 1000 °C. Para ilustrar el efecto del los percloratos se siguió al metano, benceno y tolueno como marcadores orgánicos, y si bien en el benceno no se tiene una diferencia sustancial, sí lo hay en los análisis del metano y tolueno; estos compuestos únicamente pudieron dar respuesta en el lote sin adición de percloratos. La respuesta de O_2 no se ve en gran medida diferente entre el lote *blanco* y el lote *experimental* probablemente porque gran parte se ocupa de oxidar la materia. Esto se vería reflejado en la respuesta obtenida de CO_2 que es sustancialmente diferente entre los lotes a las distintas temperaturas utilizadas.

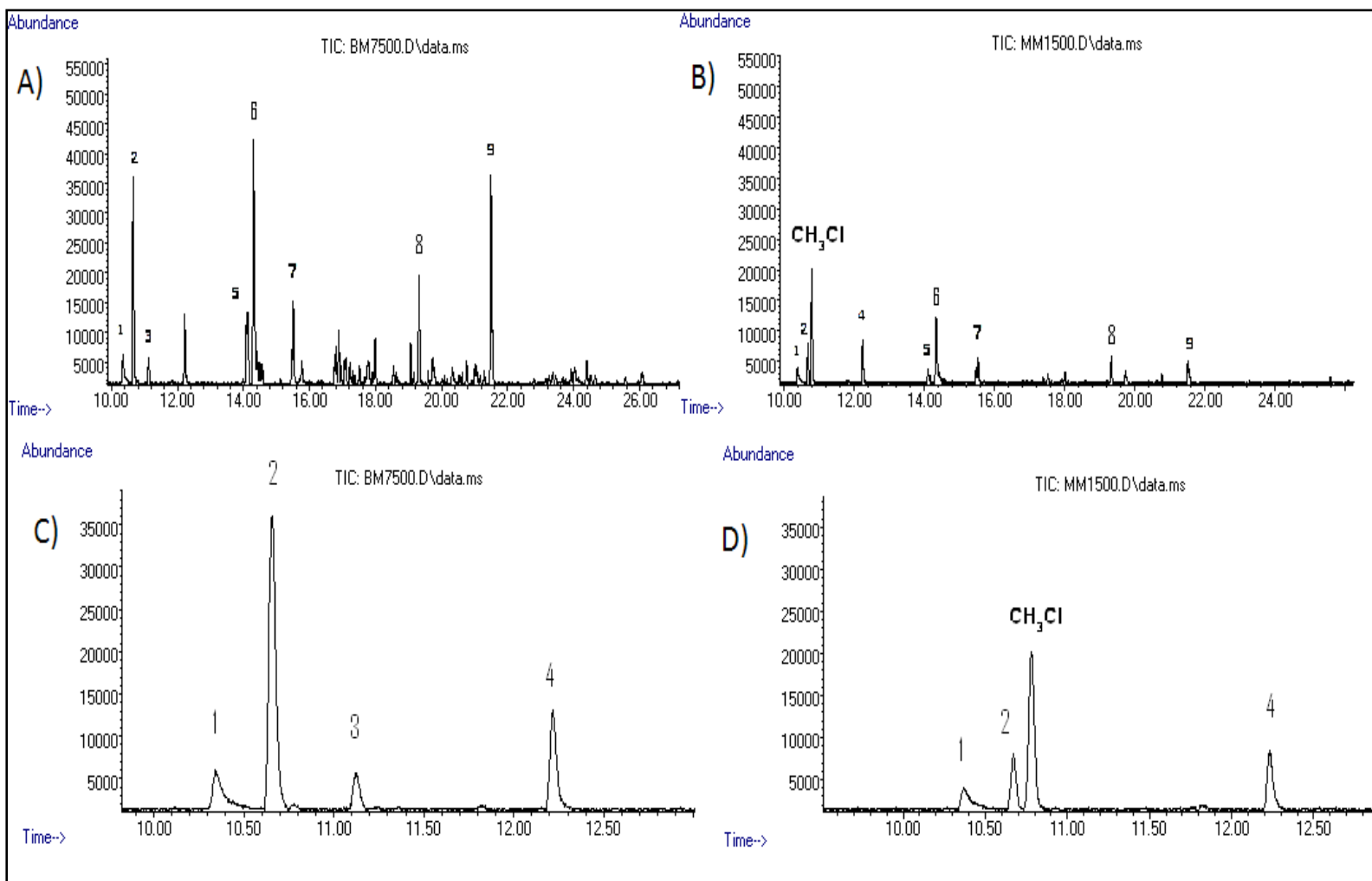


Figura 34.- Comparación de Cromatogramas obtenidos de la pirólisis de la muestra del suelo de Mojave. A es el resultado del TIC entre 10 y 26 minutos de corrida y C es el acercamiento entre los 10 y 13 minutos del análisis de un muestra del lote sin adición de perclorato a 500 °C. B y D son las correspondientes imágenes del TIC del análisis de una muestra del lote con adición de perclorato. Estos acercamientos sirven para observar mejor la separación del clorometano formado en los lotes que contienen perclorato y al mismo tiempo ejemplifica la disminución de respuesta de compuestos orgánicos en este lote de ensayos. 1.- Metanol 2.-Propeno 3.-Propano 4.- Acetaldehído 5.-Buteno 6.-Acetonitrilo 7.-Acetona 8.-Benceno 9.-Tolueno.

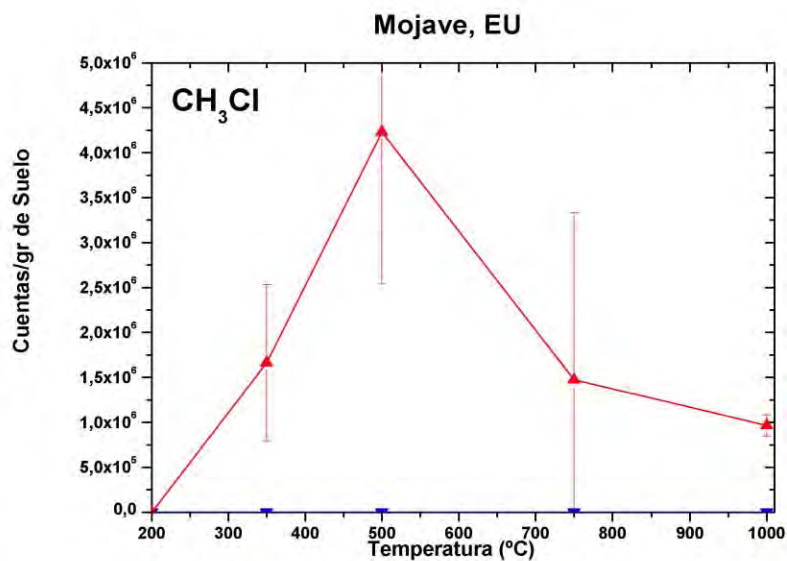
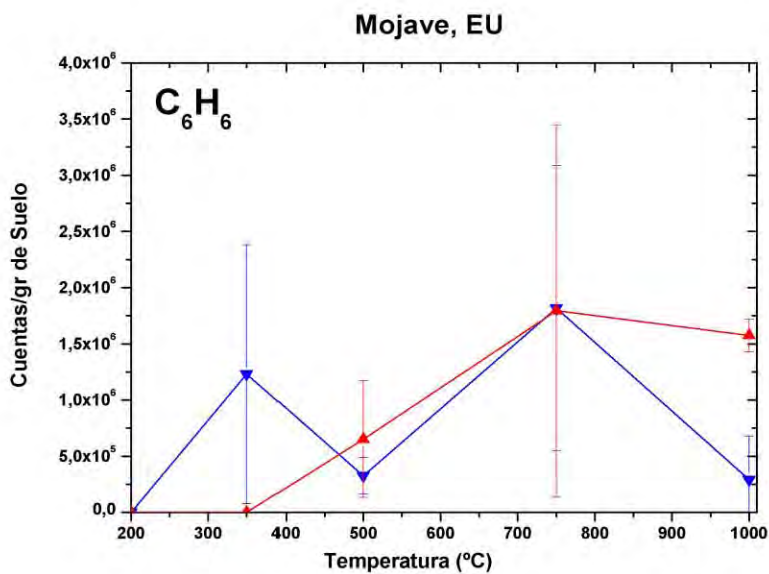
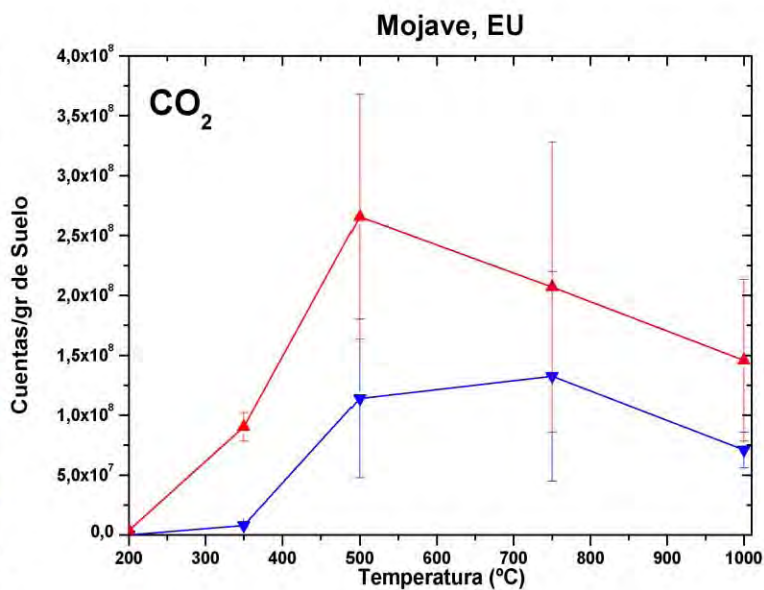
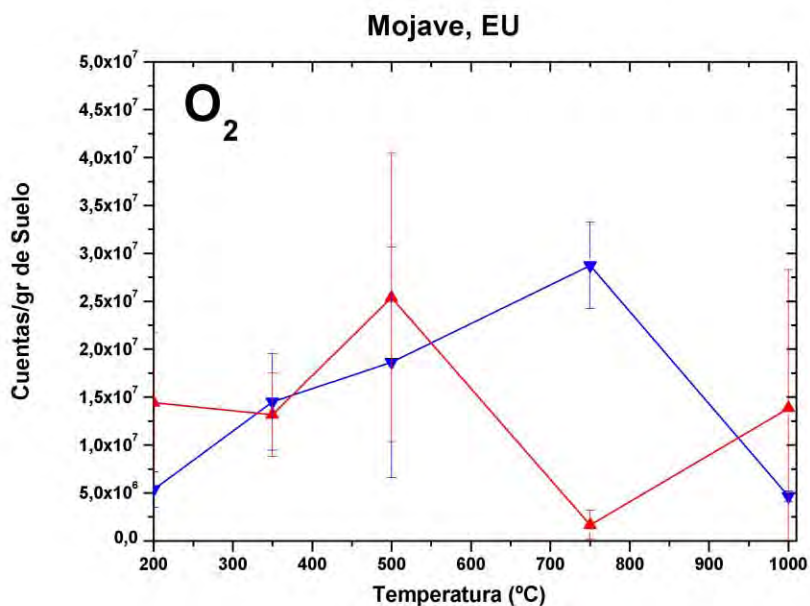
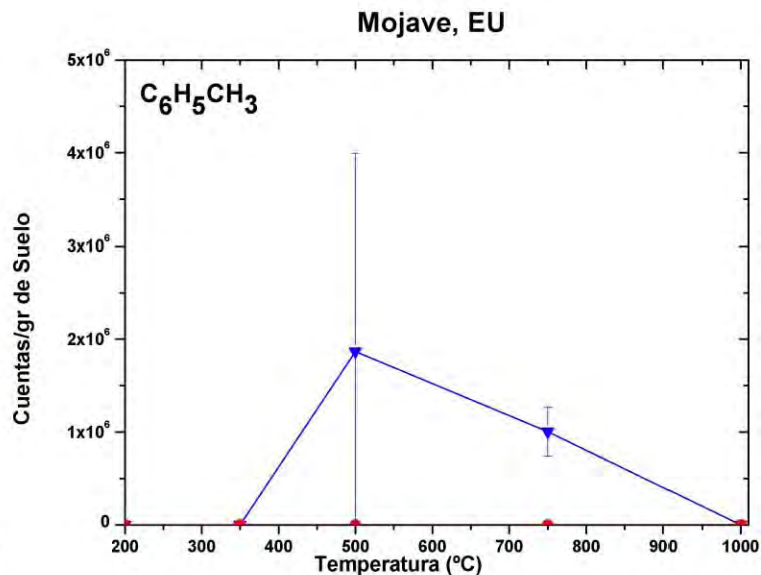
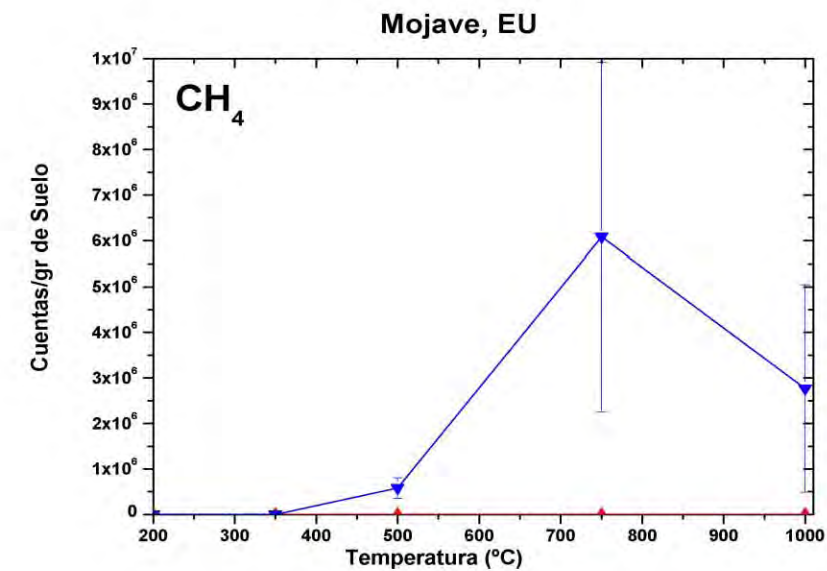


Figura 35.- Gráficos de respuesta de la muestra del Desierto de Mojave, EU con (▲) y sin (▼) Mg(ClO₄)₂.

➤ 4.2.8 Suelo simulante JSC-Mars 1

Como se observa en el cromatograma de la figura 36-A, este suelo tiene más contenido de materia orgánica que los suelos anteriormente analizados. Los compuestos monitoreados para ejemplificar fueron: CO₂, O₂, metano, benceno, tolueno y clorometano (figura 36). Mostrando la notoria diferencia de los análisis hechos en los lotes con y sin adición de perclorato. Nuevamente la gran liberación de oxígeno, ahora desde los 200 °C, es muy notoria en las muestras que fueron dopadas con perclorato, a diferencia del lote de muestras *blanco*. La misma pauta queda clara al observar el gráfico de comparación de registro de CO₂ entre los dos tipos de lotes. Como se advierte en otros suelos, estas respuestas (O₂ y CO₂) alcanzan sus respuestas máximas a 500 °C, temperatura cercana al punto de descomposición del perclorato empleado (418-442 °C, Acheson y Jacobs, 1969). Para ejemplificar la menor respuesta de orgánicos en el lote dopado con perclorato se siguieron el benceno y el tolueno, cuyas respuestas son muy superiores en el lote *blanco* que en lote *experimental*, siendo un buen ejemplo del efecto que tiene el perclorato en este tipo de matriz. Este suelo sólo detectó clorometano como compuesto orgánico clorado, que fue registrado por la sonda Vikingo I, sin embargo, no se encontró en este suelo el otro organoclorado, CH₂Cl₂.

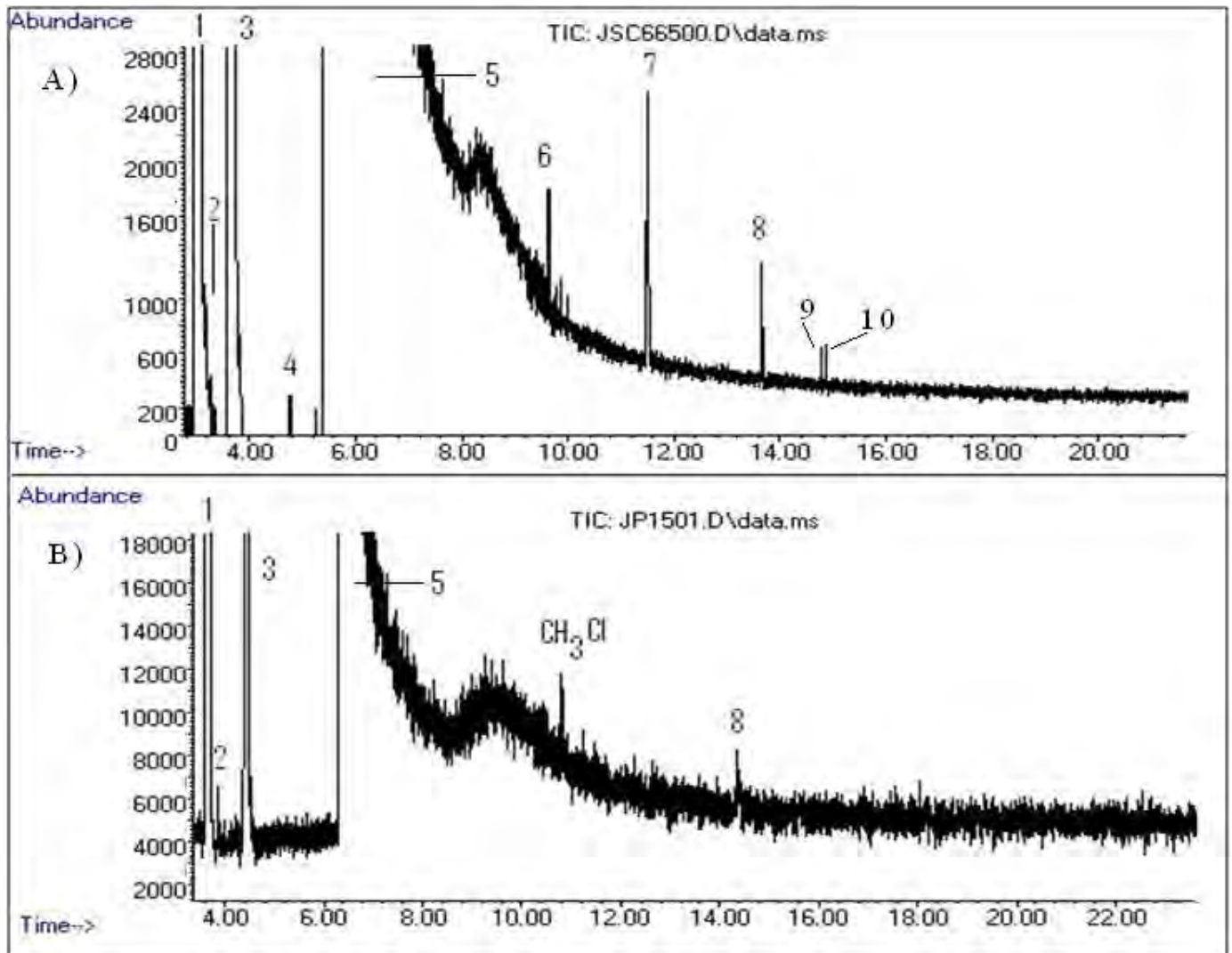


Figura 36.- Comparación de los cromatogramas iónicos totales (TIC) del suelo JSC-Mars 1 sin (A) y con (B) adición de perclorato de magnesio. 1.- N₂/O₂ 2.-CH₄ 3.-CO₂ 4.-Acetileno 5.-H₂O 6.-Metanol 7.- Acetaldehído 8.-Acetonitrilo 9 y 10.-Compuestos orgánicos no identificados.

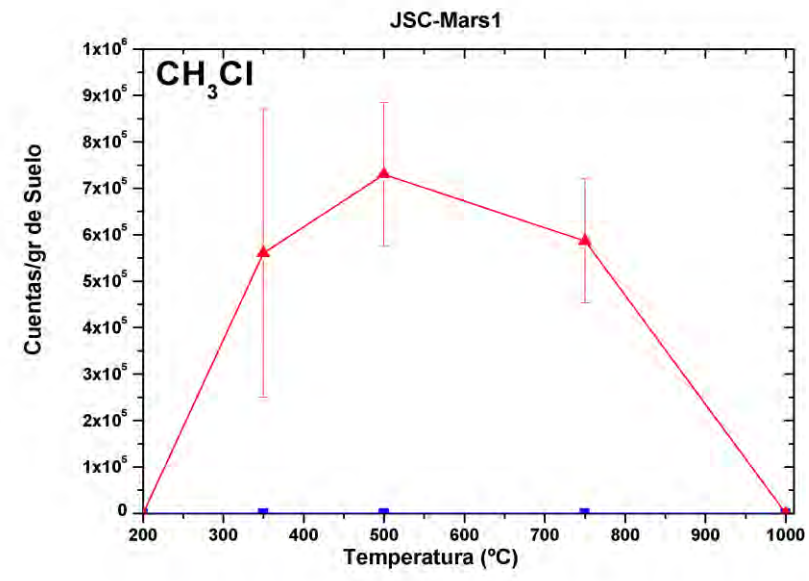
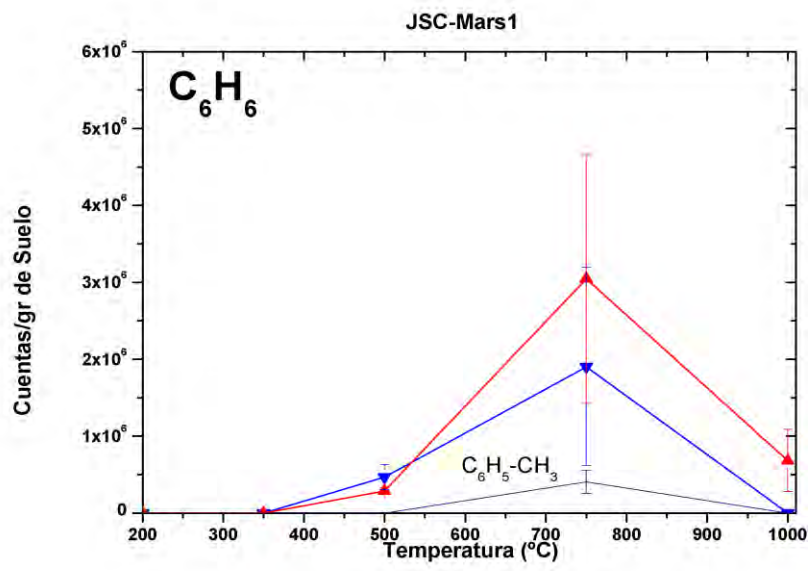
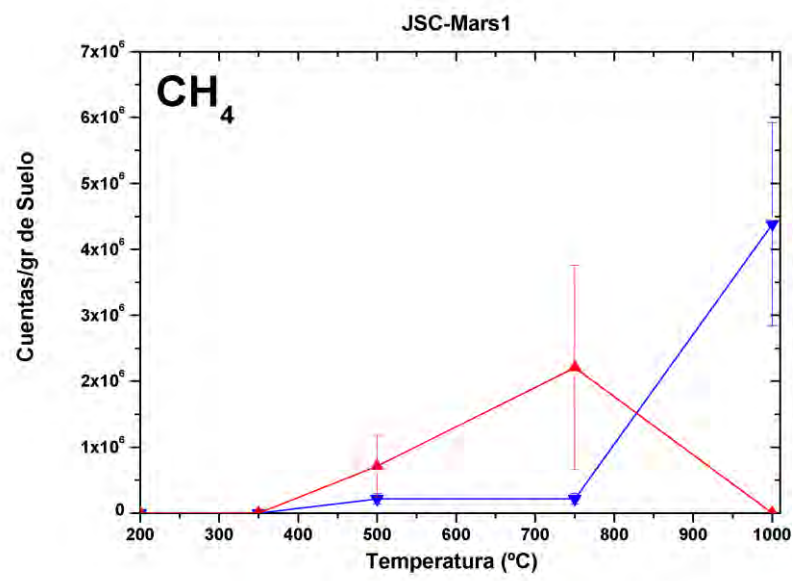
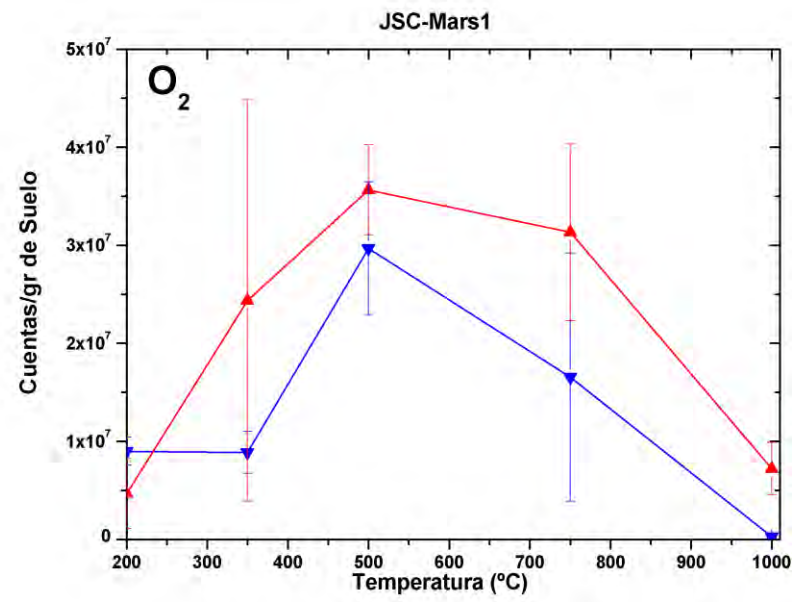
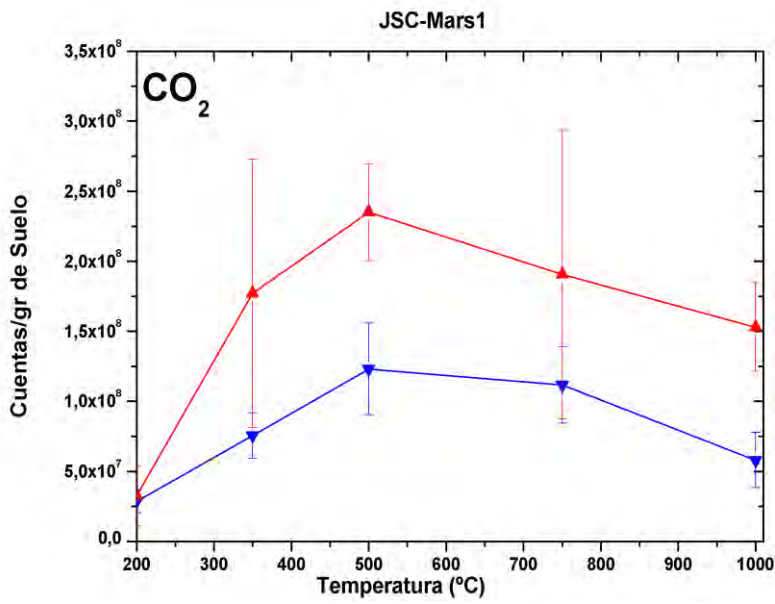


Figura 37.- Gráficos de respuesta de la muestra JSC Mars-1 con (▲) y sin (▼) Mg(ClO₄)₂. La línea negra representa CH₃-C₃H₆ que sólo aparece en los ensayos del lote sin perclorato

➤ 4.3 Discusión de resultados

Algo que es notorio es la diferencia en la descomposición del perclorato de magnesio dependiendo del tratamiento térmico que se lleve a cabo. Cuando se hace el calentamiento rápido Pyr-GC-MS (59.4 °C/s) de perclorato de magnesio, sólo se detecta la liberación de una gran cantidad de oxígeno, esto favorece la producción de CO₂ si consideramos que la materia orgánica puede verse afectada por la gran presencia de O₂ y de la temperatura necesaria para reaccionar (Ming *et al.*, 2009); incluso si se produce la reacción bajo la condición inicial de atmósfera inerte como es el caso de los tratamientos térmicos que realizamos después de hacer limpiezas de la probeta del pirólizador con He. Es importante mencionar que en esta técnica (Pyr-GC-MS) no se observa el desprendimiento de Cl₂ (relación m/z 70 y 72), y tampoco se detecta los iones fragmentos de masa debidas ³⁵Cl, ³⁷Cl con su respectiva relación isotópica 3:1. Lo que probablemente se podría explicar por varias causas:

- a) La reacción del gas cloro (Cl₂) con algún componente de la columna o del horno.
- b) Acheson y Jacobs (1969) plantean los análisis de la termodinámica de las reacciones del perclorato sugieren que se forma MgO reaccionando con Cl₂ y produciendo O₂



No obstante, es con este tipo de extracción y análisis de volátiles (Pyr-GC-MS) donde los efectos se hacen notorios, ya que se detectan compuestos organoclorados en varios de los suelos dopados con perclorato de magnesio que se utilizaron, especialmente en el suelo de Yungay en el desierto de Atacama se observa la presencia de clorometano y de diclorometano.

Con la técnica de análisis TV-MS (20 °C min⁻¹), se observa la liberación del ion fragmento m/z 32 atribuible al O₂ desde temperaturas cercanas a 400° y hasta 600°C, siendo totalmente atribuida a la descomposición térmica de la sal de perclorato y esta respuesta vuelve a ser notoria a temperaturas >900°C, pero ahora correlacionada con la presencia y descomposición de sulfatos presentes en el suelo. Es de resaltar que en ningún análisis de los realizados por esta técnica se observa la respuesta de algún organoclorado, aunque sí se ven afectados los pocos orgánicos presentes en los distintos suelos, siendo concordante con las respuestas obtenidas por la misión Fénix (Hetch *et al.*, y Ming *et al.*, 2009). La siguiente tabla muestra las distintas etapas de descomposición térmica del perclorato de magnesio propuestas por Devlin y Herley (1986) hechas con un equipo de análisis calorimétrico diferencial y termogravimétrico (DSC y TGA, por sus siglas en inglés, respectivamente).

Tabla 6.- Reacciones y compuestos relacionados con la descomposición térmica del Perclorato de Magnesio

Temperatura (°C)	Reacción asociada	Observación visual
148-197	Deshidratación + fusión $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O(s) \rightarrow Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O(s)$	
148-155	Fusión $Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O(s) \rightarrow Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O(l)$	
180-190		Fusión de la muestra, pérdida de color, la muestra fundida comienza a engrosar y es sólida a 250°C
200-250	$Mg(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O(l) \rightarrow Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O(s)$	
248-278	Deshidratación + fusión $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O(s) \rightarrow Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O(l)$	La muestra funde nuevamente a 256°C
253	Fusión $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O(l) \rightarrow Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O(l)$	
344-395	Deshidratación $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O(l) \rightarrow Mg(ClO_4)_2(s)$	Residuo blanco sólido
410-478	Descomposición en 2 etapas	Residuos blancos
473-533	$Mg(ClO_4)_2(s) \rightarrow MgO(s) + Cl_2(g) + 7/2 O_2(g)$	

Borisova *et al.*, (1975) proponen un mecanismo de descomposición que involucra un proceso de dos etapas, necesariamente con la formación de un intermediario estable



La misma referencia presenta evidencia de los análisis de difracción de rayos-X que respalda la formación de un intermediario ilustrado en la ecuación I; el patrón de difracción en varias etapas de la descomposición térmica sólo tiene como componentes MgO y Mg(ClO₄)₂ y no se detecta MgCl₂ (Devlin y Herley, 1986 y Borisova *et al.*,1975) (Ver tabla 6). Todas estas reacciones producen indudablemente O₂ en gran cantidad, comprobable con las TIC obtenidos, y se justifica la oxidación del incipiente material orgánico presente en los suelos utilizados, sin embargo, la producción de especies cloradas es incipiente, sugiriendo que el Cl reacciona de manera nula o limitada con los orgánicos. Es importante mencionar que nosotros recreamos este experimento con un equipo TGA-DSC-MS para verificar la información proporcionada por los anteriores autores respecto a la descomposición térmica de Mg(ClO₄)₂, dicho análisis arroja un TGA muy similar al publicado por Devil y Herley (1986) (ver figura 37). El monitoreo selectivo de iones arroja una liberación de especies de cloro en relación 3:1 (³⁵Cl:³⁷Cl) y Cl₂ (m/z 70:72) en cantidades traza y una gran liberación de m/z 32 (factiblemente O₂); estos iones están íntimamente relacionados respecto a las temperaturas de liberación. Lo que podemos concluir es que hay una gran liberación de O₂ y la limitada liberación de especies de cloro. En los experimento TV-MS realizados con el equipo descrito en el apartado 3.3, no podemos observar fragmentos de masa (m/z) 35 y 37, ni la especie Cl₂. Esto Podría deberse a una excesiva

dilución o a una reacción no identificada con los componentes del equipo e incluso una baja sensibilidad de parte del equipo. En algunas muestras se detectan los iones con relación m/z 36 y 38, estos podría deberse a la formación de HCl producido por las propias sales del cada suelo, ya que no resultan o incluso se ven inhibidos en varios ensayos de los análogos de suelo dopados con percloratos.

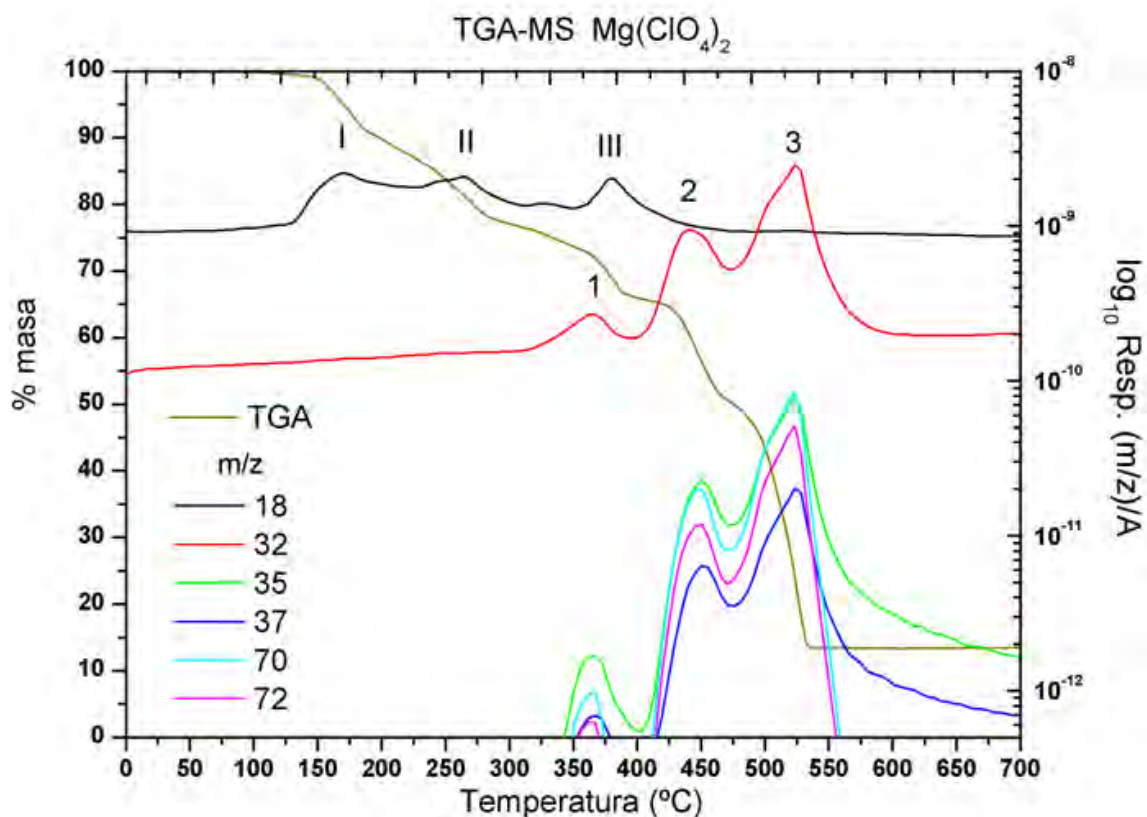


Figura 37.-Esta imagen en escala logarítmica para el monitoreo de las distintas m/z , revela la correlación en la evolución de los iones relacionados con las especies cloradas y m/z 32, relacionado con O_2 . Con este gráfico se observan 3 distintas etapas en la descomposición térmica de $Mg(ClO_4)_2$ y la gran diferencia (en magnitud de respuesta relativa) de los iones relacionados con Cl y O. I, II y III, señalan las etapas de deshidratación del $Mg(ClO_4)_2$. De acuerdo a las referencias citadas, este seguimiento corresponde a la caída en porcentaje de peso mostrado por el análisis TGA.

Otros resultados imprevistos, son en general, el decremento en las respuestas que se obtienen con ambas técnicas de extracción y análisis, en las muestras de suelo dopadas con perclorato, al seguir al ion fragmento m/z 30 (relacionado con NO), respecto a los que no se les agrega perclorato. De hecho, algunos trabajos previos (Iñiguez y Navarro, 2009) proponen

seguir este compuesto (NO) como posible señal de compuestos orgánicos nitrogenados, sin embargo, nuestros análisis indican que la presencia de perclorato inhibe o limita su liberación y detección de este ion fragmento.

Capítulo 5. Implicaciones y Conclusiones del presente estudio

5.1 Implicaciones y perspectivas del presente estudio

Las técnicas de Pyr-GC-MS y TV-MS fueron ya usadas por las misiones Vikingo (1976) y Fénix (2008), respectivamente. La técnica de Pirólisis (calentamiento rápido) se usó durante el viaje interplanetario de la sonda Vikingo (Biemann *et al.*, 1976), una de las pruebas más importantes consistió en hacer un experimento que sirviera de *blanco*, en el cual uno de los hornos fue calentado a 500 °C (ver tabla 7). Los resultados mostraron la presencia de unos pocos oligómeros de óxido de fluoropropileno (tipo Freon-E), además de residuos de agua absorbida (Biemann *et al.*, 1976). Estos compuestos fueron considerados contaminantes terrestres y los bajos niveles encontrados aparentemente no interfirieron en el análisis del posible material orgánico contenido en el suelo marciano. Seis Soles (días marcianos) después de amortizar, la misión Vikingo tomó una muestra de suelo y fue analizada por GC-MS después de un tratamiento térmico a 200 °C y el análisis de los resultados mostró un pico bien definido e identificado como CH₃Cl (ver figura 5) el cual fue cuantificado en niveles de 15 ppb (Biemann *et al.*, 1976). Una segunda muestra fue tomada en el sol 30, se sometió al mismo tratamiento y no se detectó la presencia de CH₃Cl o contaminantes de perfluoroéter a temperaturas de 200, 350 y 500 °C (Biemann *et al.*, 1976). El CH₃Cl es un gas a condiciones estándar de presión y temperatura (punto de ebullición -23.8 °C). Biemann *et al.* (1977) consideraron que el CH₃Cl, o parte de él, no procedía del posible material orgánico del suelo de Marte, no obstante, esperaban encontrar otros compuestos relacionados como cloruro de etilo o bromuro de metilo

que también deberían de formarse, pero ninguno de éstos fue detectado. La relación isotópica del compuesto obtenido era de 3:1 para las m/z 50 y 52, correspondiente a los isótopos de cloro presentes en la Tierra, pero no necesariamente confirma el origen, debido a que la distribución isotópica del Cl en Marte es desconocida (Biemann *et al.*, 1977), por lo que concluyeron que el clorometano observado en los resultados obtenidos de la pirólisis de suelo marciano procede de una fuente terrestre o que posiblemente se formó en el horno por calentamiento de solventes clorados o de trazas de metanol (CH₃OH) y ácido clorhídrico (HCl) (Biemann *et al.*, 1977).

Tabla 7.- Detección de orgánicos clorados en suelo marciano por el equipo TV-GC-EM de la Misión Vikingo*

Muestra**	T (°C)	Modo de inyección***	Compuesto	Abundancia (ppb)
VL-1 blanco	500	CO ₂	CH ₃ Cl	ND
VL-1 Muestra-1	200	CO ₂	CH ₃ Cl	15
	500		CH ₂ Cl ₂	ND
VL-1 Muestra-2	200	CO ₂	CH ₃ Cl	ND
	350	CO ₂	CH ₃ Cl	ND
	500	CO ₂	CH ₃ Cl	ND
VL-2 blanco	500	¹³ CO ₂	CH ₂ Cl ₂	ND
VL-2 Muestra-1	200	H ₂	CH ₂ Cl ₂	ND
	350	H ₂	CH ₂ Cl ₂	6-14
	500	H ₂	CH ₂ Cl ₂	6-14
	500	¹³ CO ₂	CH ₂ Cl ₂	2-6
VL-2 Muestra-2	50	H ₂	CH ₂ Cl ₂	ND
	200	H ₂	CH ₂ Cl ₂	0.04-0.08
	350	H ₂	CH ₂ Cl ₂	10-20
	500	H ₂	CH ₂ Cl ₂	<4
	500	¹³ CO ₂	CH ₂ Cl ₂	20-40

- * Biemann *et al.*, 1997
- ** VL-1 y VL ; estaciones Vikingo 1 y 2 respectivamente
- *** Los gases acarreadores de los gases y volátiles liberados por la TV son ¹³CO₂ o H₂

Los instrumentos de Pyr-GC-MS que llevaba la misión espacial Vikingo 2 también fueron probados durante el vuelo espacial. El Experimento *blanco* se corrió en uno de los hornos de muestreo, calentándolo a 500°C. No se detectaron orgánicos clorados (Biemann *et al.*, 1977).

Una vez que la estación científica *Vikingo 2* se posó en suelo marciano, se analizaron 2 muestras de suelo por GC-MS después del tratamiento térmico a distintas temperaturas y utilizando distintos gases para transferir los volátiles y gases desprendidos al cromatógrafo de gases. Asombrosamente no se detectó el CH_3Cl , en lugar de ello se encontró CH_2Cl_2 en las dos muestras tomadas, a temperaturas de 350 y 500 °C. La concentración varió de 6-40 ppb dependiendo de la muestra (ver tabla 5). El CH_2Cl_2 fue detectado en la muestra 2 a 200°C en muy baja abundancia (0.04-0.08 ppb), en la muestra 1 no se detectó; tampoco fue detectado en la muestra 2 a 50 °C (ver tabla 3). El CH_2Cl_2 es un disolvente muy común en los laboratorios, el cual pudo haber sido utilizado para limpiar el horno del GC y por tanto fue considerado como un contaminante terrestre, aun a pesar de que no se haya registrado en estos niveles en el experimento de ensayo (Biemann *et al.*, 1977). Fue sorprendente detectar dos distintos compuestos orgánicos clorados en cada sitio de las estaciones Vikingo: CH_3Cl en *Chryse Planitia* por la estación Vikingo 1 (Biemann *et al.*, 1976) y CH_2Cl_2 en *Utopia Planitia* por la estación 2 (Biemann *et al.*, 1977).

El análisis químico de sustancias inorgánicas presentes en el suelo marciano, para ambos sitios de descenso, resultó notablemente similar. En los dos lugares, se detectaron altas concentraciones de hierro; moderadas de magnesio, calcio y azufre; bajas de aluminio; y aparentemente muy bajas de elementos alcalinos (Baird *et al.*, 1976). La única diferencia entre estos sitios fue la abundancia de cloro, la cual difiere en casi un orden de magnitud: 0.1 % en *Chryse Planitia* y 0.9 % en *Utopia Planitia* (Clark *et al.*, 1976, 1982; Clark, van Hart, 1981).

El descubrimiento de perclorato en el suelo marciano por la nave espacial Fénix (Hetch *et al.*, 2009) tiene importantes implicaciones en la detección de material orgánico para futuras misiones que se envíen a Marte (ver MSL-Curioso). La presencia de perclorato en el suelo oxida

el material orgánico a CO_2 (m/z 44) cuando es calentado en los hornos de pirólisis, impidiendo así la detección de compuestos orgánicos volátiles por los instrumentos analíticos, los resultados muestran una liberación más rápida de CO_2 en las muestras dopadas con la sal de cloro empleada, aunado a la liberación de oxígeno (m/z 32) en las temperaturas cercanas a las descomposición térmica de misma sal, respuesta similar obtenida por la misión Fénix al usar la técnica de TV-MS (Hecht, *et al.*, 2009, Boyton *et al.*, 2009).

5.2 Conclusiones

El descubrimiento de percloratos en el suelo de Marte por la misión Fénix, así como el estudio de la influencia de este oxidante en la determinación de material orgánico en suelos análogos a los presentes en el Planeta Rojo, abre la posibilidad de reevaluar los resultados obtenidos por la técnicas de extracción y análisis de volátiles ocupadas por las misiones Vikingo (Pyr-GC-MS), y Fénix (TV- MS); así como también, proponer explicaciones de algunos resultados que pudiera obtener la misión “Mars Science Laboratory” o “Curioso” de la NASA en Marte. Los resultados muestran que el protocolo de extracción de compuestos orgánicos usado por el Vikingo, pudo haber tenido limitaciones para liberar la materia orgánica del suelo marciano, sabiendo de antemano que la detección de orgánicos por TV se realiza en dos pasos: la pirólisis de la matriz para extraer compuestos orgánicos volátiles en medios inertes y el segundo es la separación y detección por la instrumentación analítica (Navarro *et al.*, 2009). Es evidente que cualquier de los dos pasos puede limitar la sensibilidad global del experimento. Es importante enfatizar que los sistemas de separación e identificación de GC-MS y el identificador MS de las estaciones Vikingo y Fénix, respectivamente, operaron adecuadamente.

Considerando nuestros resultados, la detección de clorometano (CH_3Cl) y diclorometano (CH_2Cl_2) en el suelo de Marte por la técnica de Pyr-GC-MS que ocuparon las misiones Vikingo 1

y 2, resulta viable, ya que en ambos sitios de análisis, una fracción considerable de Cl se encuentra en forma de percloratos afectando al material orgánico; posiblemente hasta 100 % para el sitio del Vikingo 1, a 23° N y menos del 10% en sitio del Vikingo 2, 48° N; el contenido inferido de material orgánico en las latitudes medias de Marte es 1 ppm. En nuestros resultados es evidente que la pirólisis de la materia orgánica contenida en suelos se inhibe por las sales de perclorato dando paso a la oxidación a CO₂, lo cual inhibe su detección.

La técnica de TV-MS empleada en los suelos análogos a Marte, puede liberar fragmentos m/z que están estrechamente relacionados con compuestos orgánicos (m/z 41, 44, 78) mezclados con otros volátiles en las muestras de suelo a las que no adicionamos perclorato. Para el caso de las muestras de suelo dopadas con perclorato, se afecta la liberación de estos iones relacionados con compuestos orgánicos, y bajo estas condiciones oxidantes desaparecen sugiriendo que se convierten en CO₂. Sin embargo, aunque se distingue de mejor manera la gran liberación de O₂ derivado de los percloratos, no se distinguen organoclorados como en la otra técnica de análisis (Pyr-GC-MS). El breve estudio de la descomposición térmica del perclorato revela que la liberación de especies relacionadas con el Cl (m/z 35, 37, 70 y 72) son muy bajas, cercanas a 3-4 órdenes de magnitud menor al número de cuentas medido como __, si se compara con la liberación de O₂. Luego entonces, no es sorprendente que la misión Fénix no los hayan detectado ni las especies de Cl, ni los organoclorados, a pesar de que este experimento confirmó la presencia de percloratos (Hetch, *et al.*, 2009).

Otro de los efectos encontrados en las 2 técnicas de extracción y análisis de orgánicos utilizadas, es la inhibición o limitación de la liberación NO como resultado de la fragmentación de orgánicos nitrogenados; este compuesto había sido propuesto por nuestro mismo grupo de trabajo como un biomarcador de compuestos orgánicos nitrogenados en Marte, sin embargo, si

se considera ahora la presencia importante de percloratos en el suelo de Marte es posible que no sean detectados por dichas técnicas.

Futuras misiones deberán incorporar métodos analíticos alternos o adicionales, para evitar la capacidad oxidante del suelo de Marte por la técnica de TV, es decir, por compuestos como óxidos de hierro o sales altamente oxidantes en las condiciones de análisis, como lo han sido los percloratos. La alternativa más viable hacer un mejor análisis es la derivatización de posibles orgánicos presentes. Por ejemplo, la misión “Curiosity” llevará el agente de la por silanización: N-metil-N-(ter-butildimetilsilil)-trifluoroacetamida (MTBSTFA) (figura 39) cuya ventaja sobre otros agentes es la posibilidad de hacer dicha derivatización en un solo paso de compuestos no volátiles o refractarios, es menos susceptible a la hidrólisis comparado con otros reactivos y no requiere una separación previa al análisis por GC; además, a un amplio intervalo de compuestos orgánicos con átomos de hidrógeno ácidos, ácidos carboxílicos, nucleobases, aminas primarias y secundarias, alcoholes y amidas (Buch, *et al*, 2006).

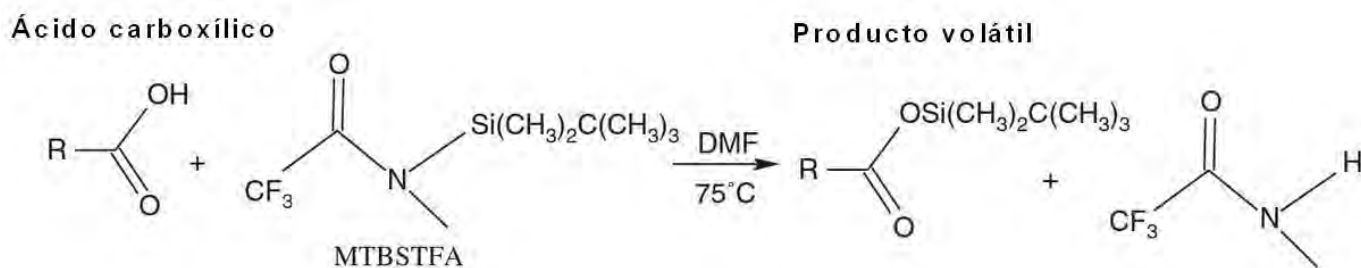


Figura 39.-Derivatización de ácidos carboxílicos y aminoácidos por reacción de silanización con N-metil-N-(ter-butildimetilsilil)-trifluoroacetamida (MTBSTFA) a utilizar por el equipo SAM del *Curiosity*. Sin embargo, la reacción puede ser inhibida considerablemente por la evolución de agua de los suelos marcianos y/o su composición química, por lo que el uso de un patrón interno es obligatorio.

Capítulo 6. Bibliografía

Acheson, R. J., and P. W. M. Jacobs (1970), Thermal decomposition of magnesium perchlorate and of ammonium perchlorate and magnesium perchlorate mixtures, *J. Phys. Chem.* 74(2), 281-288,

Baird, A. K., P. Toulmin, III, B. C. Clark, H. J. Rose, Jr., K. Keil, R. P. Christian, and J. L. Gooding (1976), Mineralogic and Petrologic Implications of Viking Geochemical Results From Mars: Interim Report, *Science* 194, 1288-1293,

Braun, W., J. T. Herron, and D. K. Kahaner (1988), Acuchem: A computer program for modeling complex reaction systems, *Int. J. Chem. Kinet.* 20(1), 51-62.

Biemann, K., J. Oro, P. Toulmin, III, L. E. Orgel, A. O. Nier, D. M. Anderson, P. G. Simmonds, D. Flory, A. V. Diaz, D. R. Rushneck, and J. A. Biller (1976), Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia region of Mars, *Science* 194, 72-76.

Bieman, K., J. Oro, P. Toulmin, III, L. E. Orgel, A. O. Nier, D. M. Anderson, P. G. Simmonds, D. Flory, A. V. Diaz, D. R. Rushneck, J. E. Biller, and A. L. Lafleur (1977), The search for organic substances and inorganic volatile Compounds in the surface of Mars, *J. Geophys. Res.* 82(28), 4641-4658.

Brückner, J., G. Dreibus, R. Rieder, and H. Wänke (2003), Refined data of Alpha Proton X-ray Spectrometer analyses of soils and rocks at the Mars Pathfinder site: Implications for surface chemistry, *J. Geophys. Res* 108, 8094.

Catling, D. C., M. W. Claire, K. J. Zahnle, R. C. Quinn, B. C. Clark, M. H. Hecht, S. Kounaves (2010), Atmospheric origins of perchlorate on Mars and in the Atacama, *J. Geophys. Res.* 115.

Clark, B.E., A. K. Baird, H. J. Rose, Jr., P. Toulmin, III, K. Keil, A. J. Castro, W. C. Kelliher, C. D. Rowe, and P. H. Evans (1976), Inorganic Analyses of Martian Surface Samples at the Viking Landing Sites, *Science* 194, 1283-1288.

Clark, B.C., and D. C. van Hart (1981), The salts of Mars, *Icarus* 45(2), 370- 378,

Clark, B. C., A. K. Baird, R. J. Weldon, D. M. Tsusaki, L. Schnabel, and M. P. Candelaria (1982), Chemical composition of Martian fines, *J Geophys Res* 87, 10059-10067.

Foley, C. N., T. Economou, and R. N. Clayton (2003), Final chemical results from the Mars Pathfinder alpha proton X-ray spectrometer, *J. Geophys. Res.* 108, 8096.

Gellert, R., R. Rieder, R. C. Anderson, J. Brückner, B. C. Clark, G. Dreibus, T. Economou, G. Klingelhöfer, G. W. Lugmair, D. W. Ming, S. W. Squyres, C. d'Uston, H. Wänke, A. Yen, and J. Zipfel (2004), Chemistry of Rocks and Soils in Gusev Crater from the Alpha Particle X-ray Spectrometer, *Science* 305, 829-832.

Gellert, R., R. Rieder, R. C. Anderson, J. Brückner, B. C. Clark, G. Dreibus, T. Economou, G.

- Klingelhöfer, G. W. Lugmair, D. W. Ming, S. W. Squyres, C. d'Uston, H. Wänke, A. Yen, and J. Zipfel (2004), Chemistry of Rocks and Soils in Gusev Crater from the Alpha Particle X-ray Spectrometer, *Science* 305, 829-832, doi: 10.1126/science.1099913.
- Gellert, R., R. Rieder, J. Brückner, B. C. Clark, G. Dreibus, G. Klingelhöfer, G. Lugmair, D. W. Ming, H. Wänke, A. Yen, J. Zipfel, and S. W. Squyres (2006), Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS): Results from Gusev crater and calibration report, *J. Geophys. Res.* 111.
- Hecht, M. H., S. P. Kounaves, R. C. Quinn, S. J. West, S. M. M. Young, D. W. Ming, D. C. Catling, B. C. Clark, W. V. Boynton, J. Hoffman, L. P. DeFlores, K. Gospodinova, J. Kapit, and P. H. Smith (2009), Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site, *Science* 32, : 64-67.
- Hurowitz, J.A., N. J. Tosca, S. M. McLennan, and M. A. A. Schoonen (2007), Production of hydrogen peroxide in Martian and lunar soils, *Earth. Planet. Sci. Lett.* 255: 41-52
- Iñiguez, E., R. Navarro-González, J. de la Rosa, F. Ureña-Núñez, P. Coll, F. Raulin, 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.
- Jackson, W.A., T. Anderson, G. Harvey, G. Orris, S. Rajagopalan, and N. Kang (2006), Occurrence and Formation of Non-Anthropogenic Perchlorate, in *Perchlorate. Environmental Occurrence, Interactions and Treatment*, edited by B. Gu, and J. D. Coates, pp. 49-69, Springer, New York.
- Jones, F. E. (1994), *Toxic Organic Vapors in the Workplace*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Keller, J. M., W. V. Boynton, S. Karunatillake, V. R. Baker, J. M. Dohm, L. G. Evans, M. J. Finch, B. C. Hahn, D. K. Hamara, D. M. Janes, K. E. Kerry, H. E. Newsom, R. C. Reedy, A. L. Sprague, S. W. Squyres, R. D. Starr, G. J. Taylor, and R. M. S. Williams (2006), Equatorial and midlatitude distribution of chlorine measured by Mars Odyssey GRS, *J. Geophys. Res.* 111.
- Klenø, J. G., P.Wolkoff, P. A. Clausen, C. K. Wilkins, and P. Pedersen (2002), Degradation of the Adsorbent Tenax TA by Nitrogen Oxides, Ozone, Hydrogen Peroxide, OH Radical, and Limonene Oxidation Products, *Environ. Sci. Technol.* 36, 4121–4126.
- Kotler, J. M., N. W. Hinman, C. D. Richardson, A. G. Conly, and J. R. Scott (2009), Laboratory simulations of prebiotic molecule stability in the jarosite mineral group; end member evaluation of detection and decomposition behavior related to Mars sample return, *Planet. Space Sci.* 57, 1381-1388.
- Laniewski, K., H. Borén, A. Grimvall, and M. Ekelund (1998), Pyrolysis–gas chromatography of chloroorganic compounds in precipitation, *J. Chromat. A* 826, 201–210.
- Lauer, Jr., H. V., D. W. Ming, B. Sutter, D. C. Golden, R. V. Morris, and W. V. Boynton (2009), Thermal and evolved gas analysis of magnesium perchlorate: Implications for perchlorates in soils at the Mars Phoenix Landing site, paper presented at the 40th Lunar and Planetary Science Conference, Woodlands, Texas.

Linstrom, P.J., and W. G. Mallard (2010), *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved February 3, 2010).

Manelis, G. B., G.M. Nazin, Y. I. Rubtsov, and V. A. Strunin (2003), *Thermal decomposition and combustion of explosives and propellants*, Taylor & Francis, London, England.

Manion, J. A., R. E. Huie, R. D. Levin, D. R. Burgess, Jr., V. L. Orkin, W. Tsang, W. S. McGivern, J. W. Hudgens, V. D. Knyazev, D. B. Atkinson, E. Chai, A. M. Tereza, C.-Y. Lin, T. C. Allison, W. G. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, and D. H. Frizzell, *NIST Chemical Kinetics Database*, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.3, Data version 2008.12, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. Web address: <http://kinetics.nist.gov/>.

Marlow, JJ, *et al.* Mars on Earth: soil analogues for future Mars missions. A&G • April 2008 • Vol. 49

Michalski, G., J. K. Bohlke, and M. Thiemens (2004), Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile: new evidence from mass independent oxygen isotopic compositions, *Geochim Cosmochim Acta* 68, 4023-4038.

Ming, D.W., H. V. Lauer, Jr., P. D. Archer, Jr., B. Sutter, D. C. Golden, R. V. Morris, P. B. Niles, W. V Boynton (2009), Combustion of organic molecules by the thermal decomposition of perchlorate salts: Implications for organics at the Mars Phoenix Scout Landing Site, paper presented at the 40th Lunar and Planetary Science Conference, Woodlands, Texas.

Navarro-González, R., F. A. Rainey, P. Molina, D. R. Bagaley, B. J. Hollen, J. de la Rosa, A. M. Small, R. C. Quinn, F. J. Grunthaler, L. Cáceres, B. Gomez-Silva, and C. P. McKay (2003), Mars-like soils in the Atacama Desert, Chile and the dry limit of microbial life. *Science* 302, 1018-1021,

Navarro-González, R., K. F. Navarro, J. de la Rosa, E. Iñiguez, P. Molina, L. D. Miranda, P. Morales, E. Cienfuegos, P. Coll, F. Raulin, R. Amils, and C. P. McKay (2006), The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results, *Proc Natl Acad Sci USA* 103, 16089-16094.

Navarro-González, R., E. Iñiguez, J. de la Rosa, and C. P. McKay (2009), 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* 9, 703-715.

Novotny, M., J.M. Hayes, F. Bruner, and P.G. Simmonds (1975), Gas chromatographic column for the Viking 1975 molecular analysis experiment, *Science* 189, 215-216.

Parker, D. R. (2009), Perchlorate in the environment: the emerging emphasis on natural occurrence, *Environ Chem* 6, 10–27.

Rieder, R., R. Gellert, R. C. Anderson, J. Brückner, B. C. Clark, G. Dreibus, T. Economou, G.

Klingelhöfer, G. W. Lugmair, D. W. Ming, S. W. Squyres, C. d'Uston, H. Wänke, A. Yen, and J. Zipfel (2004), Chemistry of Rocks and Soils at Meridiani Planum from the Alpha Particle X-ray Spectrometer, *Science* 306, 1746- 1749.

Wänke, H., J. Brückner, G. Dreibus, R. Rieder, and I. Ryabchikov (2001), Chemical composition of rocks and soils at the Pathfinder site, *Space Sci. Rev.* 96, 317-330.