

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"EFECTO DE LA RADIACIÓN IONIZANTE EN LA DESCOMPOSICIÓN DE CARBONATOS Y **MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS ANÁLOGOS A MARTE**"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE QUÍMICO

PRESENTA:

JOSÉ ALFREDO ROJAS VIVAS



MÉXICO, D.F. AÑO 2013



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

- **PRESIDENTE:** Profesor José Manuel Méndez Stivalet
- VOCAL: Profesor Ricardo Flores Hernández
- SECRETARIO: Profesor Rafael Navarro González
- 1er SUPLENTE: Profesora Olivia Zamora Martínez
- **1er SUPLENTE: Profesor José Guadalupe de la Rosa Canales**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

Asesor del Tema:

Dr. Rafael Navarro González

Di Malaci Mavari o Gonzalez

Sustentante: _____

José Alfredo Rojas Vivas

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 IN-107107, "DGAPA IN-109110", "CONACyT 98466" y "CONAcyT 121479".



"Una pequeña fuga de metano de un humano, y un paso gigante hacia la terraformación de este planeta."

Martin Bancroft

RESUMEN

El estudio de los carbonatos y material orgánico son de gran importancia en la búsqueda de vida pasada en Marte, debido a que tienen relación directa con diferentes procesos que involucran a la vida. Lamentablemente es muy difícil la detección de estos compuestos en la superficie del planeta rojo; una de las posibles causas supone que cualquier depósito superficial de carbonatos o material orgánico es descompuesto por la radiación cósmica incidente.

En este trabajo se evaluó el posible efecto de la radiación ionizante en la descomposición de carbonatos y la materia orgánica en un suelo análogo a Marte, como lo es el desierto de Mojave-EUA. Los resultados obtenidos muestran que los principales compuestos de descomposición son el dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrocarburos (saturados, insaturados y aromáticos). Las tasas de descomposición del material orgánico y carbonatos que se obtuvieron fueron 5290.06 y 517.44 µg de C·MGy⁻¹·g de suelo⁻¹, respectivamente. Con lo que se deduce que Marte si tuvo condiciones similares a las que presenta el desierto de Mojave en cuanto al material orgánico y los carbonatos, cualquier rastro de vida en su superficie fue borrado por la intensa radiación ionizante hace más de 3.36 mil millones de años.

ÍNDICE

Cap.			Pag.
I.	INTR	ODUCCIÓN.	
I.1	La A	strobiología	1
I.2	Gene	eralidades de Marte	4
I.3	Mart	e como candidato de albergar o haber albergado vida	9
I.4	Misio	nes espaciales a Marte	12
	I.4. 1	Misión Vikingo	12
	I.4.2	Experimentos biológicos	15
	I.4.3	Experimento molecular	20
	I.4.4	Interpretación de los resultados de la misión Vikingo	23
	I.4.5	Misión Fénix	26
I.5	Anál	ogos terrestres a la superficie marciana	31
	I.5.1	Desierto de Mojave (EUA), como análogo marciano	36
I.6	Búsc	ueda de material orgánico en Marte	
I.7	Carb	onatos en Marte	41
I.8	Radi	ación (Rayos γ)	44
I.9	Radi	ación sobre la superficie de Marte	50
II.	OBJ	ETIVOS	52
III.	MAT	ERIALES Y MÉTODOS	54
III.	1 Reco	lección y preparación de muestra de suelo para irradiación gamma (γ)	54
Ш.	2 Análi: suelo	sis cualitativo de gases generados por el efecto de la radiación en el del Desierto de Mojave (EUA)	55
III.	3 Análi del D	sis cuantitativo de gases generados por el efecto de la radiación en el suelo esierto de Mojave (EUA)	57
III.4	4 Deter de su	minación simultanea de material orgánico y carbonatos en muestras elo del Desierto de Mojave (EUA)	61
	III.4.	I Reactivos, materiales y equipos	61
	III.4.2	2 Procedimiento Experimental	62

IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	.66
IV.1	Identificación y cuantificación de productos gaseosos generados	.66
	IV.1.1 Identificación	66
	IV.1.2 Análisis cualitativo	69
	IV.1.3 Curva de calibración de CO ₂	70
	IV.1.4 Cuantificación	76
IV.2	Determinación de carbonatos y material orgánico en línea por determinación de CO ₂	.77
	IV.2.1 Identificación de CO ₂ como producto de las reacciones oxido-reducción y acido- base	77
	IV.2.2 Curva de calibración	.80
	IV.2.3 Cuantificación de material orgánico y carbonatos	.82
IV.3	Implicaciones de la radiación gamma en la búsqueda de vida en Marte	.85
IV.4	Perspectivas	.89
v.	CONCLUSIONES	90
VI.	REFERENCIAS	.92
	ΑΝΕΧΟ Ι	.97
		.98
	ANEXO III	.99
	ANEXO IV	00
	ANEXO V	02
	ANEXO VI	04
	ANEXO VII	06

I. ANTECEDENTES

I.1 La Astrobiología.

Desde tiempos remotos, los seres humanos han dirigido la mirada al cielo, preguntándose ¿qué hay más allá? Hoy en día, sabemos que fuera de nuestro planeta se encuentra el espacio exterior, el cual alberga planetas, satélites, cometas y algunos otros astros los cuales integran nuestro Sistema Solar, el cual es parte del ilimitado Universo. Aun así, la respuesta a la pregunta anterior no ha satisfecho la enorme curiosidad que tiene el hombre, surgiendo cada vez más preguntas, como: ¿de qué están compuestos los otros planetas y astros del Universo?, ¿serán similares en composición a nuestro planeta? y ¿en qué otros planetas o satélites, además de la Tierra, se puede encontrar alguna forma de vida? La Astrobiología trata de contestar este tipo de preguntas, se encarga de estudiar el origen, evolución, distribución y futuro de la vida en el Universo. La astrobiología es una ciencia multidisciplinaria en su contenido e interdisciplinaria en su ejecución, su éxito depende de la estrecha coordinación de la biología molecular, la ecología, las ciencias planetarias, la astronomía, las ciencias de la información, las tecnologías de exploración espacial y las disciplinas afines. La Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA, por sus siglas en inglés) alberga al Instituto Nacional de Astrobiología (NAI, por sus siglas en inglés) más importante a nivel mundial. Dicho Instituto se ha propuesto las siguientes siete metas:

1. Comprender la naturaleza y distribución de ambientes habitables en el Universo. Para ello se propone encontrar planetas en el Universo con un alto potencial para ser habitable y caracterizar aquellos que son observables, haciendo uso de los siguientes objetivos:

- a) Modelos de formación y evolución de planetas habitables.
- b) Observaciones astronómicas directas e indirectas de posibles planetas extrasolares habitables.

2. Descubrir y explorar ambientes que fueron o son habitables, la química prebiótica y los signos de vida en otros lugares de nuestro Sistema Solar. Con lo que se pretende determinar los precursores químicos de la vida y climas antiguos de planetas habitables, además de caracterizar cualquier tipo de vida extinta y cualquier forma de vida existente en Marte y en el espacio exterior. Para ello es necesario:

- a) La Exploración de Marte
- b) La Exploración del Sistema Solar exterior.

3. Entender cómo surge la vida en nuestro planeta a partir de los precursores cósmicos y planetarios. Es necesario para ello realizar investigaciones observacionales, teóricas y experimentales para comprender los principios en los cuales se basa el origen de la vida. Los objetivos son:

- a) Caracterizar las fuentes de materiales prebióticos.
- b) Comprender por completo el origen y evolución de las biomoléculas que forman la vida.
- c) Determinar los orígenes de la transducción de la energía.
- d) Investigar el origen de los procesos celulares y sistemas protobiológicos.

4. Comprender cómo la vida pasada en la Tierra interactuó con su medio ambiente, tratando de investigar la relación histórica entre la vida en la tierra y la biosfera, mediante la integración de registros geológicos y biomoleculares de la vida pasada. Sus principales objetivos son:

- a) Investigación sobre procesos biológicos de la biosfera primitiva de la Tierra.
- b) Estudio de los orígenes, evolución y fundamentos de la vida compleja.
- c) Examinar efectos de fenómenos extraterrestres sobre la biosfera.

5. Conocer los mecanismos de la evolución y las condiciones limitantes del medio ambiente para la vida. Determinar los mecanismos moleculares, genéticos y bioquímicos que controlan y limitan la evolución, la diversidad metabólica y la adaptación de la vida. Para ello se pueden examinar los siguientes puntos:

- a) Investigar y observar el efecto de la modificación del entorno en la evolución molecular de los microorganismos.
- b) Estudiar la evolución simultánea de comunidades microbianas.
- c) Comprender la adaptación bioquímica a la exposición de ambientes extremos.

6. Comprender los principios que moldearán el futuro de la vida en nuestro planeta y fuera de ella. Determinar los efectos que tienen los cambios de las condiciones sobre los ecosistemas, como base para la proyección de posibles cambios a corto y largo plazo. Realizar esta meta implica:

- a) Monitorear y determinar cambios en las condiciones ambientales en diferentes ecosistemas.
- b) Explorar la adaptación, supervivencia y evolución de la vida microbiana fuera de la Tierra.

7. Determinar cómo reconocer señales de la existencia de vida presente o pasada en otros mundos y en la Tierra primitiva. Identificar huellas biológicas en muestras antiguas de la Tierra y extraterrestres. Por ello es necesario.

- a) Búsqueda de biofirmas en materiales del Sistema Solar.
- b) Búsqueda de biofirmas en sistemas planetarios cercanos.

I.2 Generalidades sobre Marte

Marte es el cuarto planeta del Sistema Solar o el último interior (con naturaleza rocosa). La distancia media del planeta rojo al Sol es de 1.5 UA. La distancia mínima entre Marte y la Tierra es de 55 746 086 km y la máxima separación es de 400 millones de km *[www.geofisica.unam/marte]*. Marte posee dos pequeños satélites; uno de ellos es Fobos, que gira a unos 9350 km del centro de Marte y el otro es Deimos, que gira a 23500 km del centro de Marte. El eje de rotación de Marte se encuentra inclinado 25º respecto al plano, un poco mayor que el de la Tierra (23.3°), la inclinación de su eje es el motivo por el que Marte presenta estaciones con características muy largas y marcadas, la primavera comienza en el hemisferio Norte en el equinoccio (Ls=0 y creciendo), con una duración hasta el Ls=90° solsticio de verano en que el día tiene una duración máxima en el hemisferio Norte y mínima en el Sur. Análogamente, en Ls=180° se encuentra el equinoccio otoñal y Ls=270° indica el solsticio invernal para el hemisferio Norte, mientras que en

el hemisferio Sur es al revés. El cambio en cada estación afecta directamente a la extensión de los casquetes polares (Fig. 1.1). La capa de hielo residual del norte es más grande y está compuesta principalmente por agua, mientras que la del sur es una delgada capa de hielo predominantemente constituida de dióxido de carbono sobre un grueso y perenne reservorio de agua mezclado con polvo, identificado por el instrumento OMEGA a bordo de la misión Mars Express de Agencia Espacial Europea (ESA) *[Bibring et al., 2005].*



Figura 1.1. Arriba; fotografías de variación en la extensión de la capa de hielo del polo norte marciano con respecto a los cambios estacionales. Tomada con el Telescopio Espacial Hubble. Abajo; Mapas de datos espectroscópicos de neutrones tomados por la sonda Mars Odyssey.

El movimiento de rotación de Marte revela que el día marciano (o Sol) dura 24 horas y 37 minutos, la velocidad orbital media alrededor del Sol es de 24.13 km·s⁻¹, por lo tanto, el año marciano dura 669 soles, es decir, 686 días terrestres *[Albee, 2000]*. El planeta rojo gira alrededor del sol con una órbita elíptica de 1.83° de inclinación y posee la segunda mayor excentricidad de los planetas interiores.

Marte presenta un diámetro de aproximadamente 6800 km y una masa de 6.4219×10^{23} kg, que equivale a 53% el diámetro y 10% la masa de la Tierra. La fuerza de gravedad es de 3.719 m·s⁻², por lo que la atmósfera no logra retener

eficientemente gases en la superficie, dando como resultado una delgada capa atmosférica de tan solo 6.7 mbar de presión. La temperatura superficial media es de aproximadamente 220 K (-53°C) [Jakosky, 1998]. En veranos, a latitudes medias llegan a registrarse temperaturas cercanas a 230 K (-43°C) durante el día y 180 K (-93°C) durante la noche. Cabe mencionar que la variación en la temperatura superficial y la tenue presión atmosférica influyen en la climatología del planeta, así pues, en la delgada capa atmosférica se llevan a cabo diversos fenómenos climatológicos como: circulación atmosférica, nubes altas de hielo, bajas neblinas y tormentas de polvo masivas [Lewis, 2003]. Dadas las condiciones atmosféricas y las temperaturas superficiales, el agua líquida no puede existir en la superficie marciana; sin embargo, el hielo de agua puede existir casi durante todo el año y en gran parte del planeta [Albee, 2000].

La atmósfera marciana está predominantemente compuesta por dióxido de carbono (95.3%), nitrógeno (2.7%), argón (1.6%) y oxígeno (0.13%), con trazas de monóxido de carbono, ozono, metano, agua, neón, kriptón y xenón (véase la Tabla 1.1). El contenido de ozono es 1000 veces menor que en nuestro planeta, por lo que la capa de este gas se encuentra a 40 km de altura y es incapaz de bloquear la radiación que incide en la superficie marciana.

Característica	Marte	Tierra
Masa (10 ²⁴ kg)	0.64185	5.9736
Gravedad en Superficie de Ecuador (m·s ⁻²)	3.71	9.8
Distancia media al sol (UA)	1.52	1
Excentricidad de Orbita	0.0934	0.005
Periodo de traslación (días terrestres)	686.980	365.256
Periodo de Rotación (horas)	24.6597	24
Inclinación del eje de rotación	25.2°	23.5°
Radio ecuatorial (km)	3397	6378.8
Densidad media (g·cm ⁻³)	3.93	5.51
Presión atmosférica media (mbar)	6	1000
	CO ₂ (95.3%), N ₂	N ₂ (78.084%), O ₂
Composición atmosférica	(2.7%), Ar (1.6%),	(20.946%), Otros
	otros (0.4%)	(0.97%)
Temperatura superficial media	220K (-53°C)	288K (15°C)

Tabla 1.1. Propiedades planetarias y atmosféricas de Marte.

La atmósfera de Marte es lo bastante densa como para albergar vientos y tormentas de polvo, que en ocasiones pueden cubrir el planeta entero durante varios meses. Estos vientos son los responsables de la formación de dunas de arena en los desiertos marcianos.

Espacias	Vikingo ¹	Pathfinder ²
Lopecies	% en peso	% en peso
SiO ₂	43.4	44
Fe ₂ O ₃	18.2	16.5
Al ₂ O ₃	7.2	7.5
SO ₃	7.2	4.9
MgO	6.0	7
CaO	5.8	5.6
Na₂O	1.34	2.1
CI	0.8	0.5
P ₂ O ₅	0.68	
TiO₂	0.6	1.1
MnO	0.45	
Cr ₂ O	0.29	
K ₂ O	0.10	0.3
CO3 ²⁻	< 2	
H₂O	0-1	

Tabla 1.2. Composición porcentual promedio del suelo marciano.

¹Basado en los análisis de la misión Vikingo, tomado de Kieffer *et al.*, 1992.

²Análisis EPARX de Pathfinder, tomada de Allen, 1998.

La composición del regolito marciano siempre ha sido objeto de estudio de las misiones enviadas a Marte y se ha determinado con gran precisión desde la misión Vikingo por medio de Fluorescencia de Rayos X (FRX), revelando que la corteza marciana está compuesta principalmente por óxido de silicio (SiO₂), óxido de hierro III (Fe₂O₃) y óxido de aluminio (Al₂O₃) (Tabla 1.2). Esta composición fue corroborada años más tarde por la misión *Pathfinder*, la cual contaba con un espectrómetro de Rayos X de Protones Alfa (APXS), este instrumento al igual que la utilizada en la misión Vikingo determinaba la composición del suelo de Marte, la diferencia entre ambos instrumentos es que la APXS trabajaba con tres modalidades de interacción con la materia y cuantificaba todos los elementos, a excepción del hidrógeno y helio *[Economou, 2001].*

En base a los datos de las sondas, robots y orbitadores que se han enviado a Marte y los minerales que se han identificado en el suelo marciano, actualmente se tiene mayor conocimiento de los procesos que ha sufrido el planeta rojo. Tenemos como ejemplos la presencia de jarosita y hematita gris en el suelo marciano, identificados por el robot Opportunity y el orbitador Mars Global Surveyor (MGS) respectivamente. Estos dos minerales sugieren que su formación proviene de un ambiente acuoso, lo que implica que Marte en el pasado albergó condiciones amigables para la vida [Forray, 2004]. Además también se infiere que los medios en el cual se generaron estos minerales debieron ser bastante ácidos, causa posible de la oxidación del óxido de azufre proveniente de etapas donde se registró fuerte actividad volcánica [Kerr, 2004].

I.3 Marte como candidato de albergar o haber albergado vida

En la Tierra, los requerimientos para la aparición y sostén de la vida son la presencia de agua líquida, fuentes de energía y bioelementos, por lo que nos hemos dado a la tarea de la búsqueda de estas condiciones en otros sitios del Sistema Solar, con la necesidad de encontrar vida fuera de nuestro planeta. Marte es un serio candidato de albergar vida o haber albergado vida en el pasado.

La historia climática de Marte y las huellas geológicas que presenta, así como la presencia de agua y la existencia de una atmósfera densa compuesta principalmente por dióxido de carbono y nitrógeno, sugiere que entre los 4 y 3.5 mil millones de años, el ambiente marciano pudo haber sido similar al existente en la Tierra en ese mismo tiempo *[McKay y Strocker, 1989].* La duración de estas condiciones ambientales en el Marte primitivo pudieron haber sido comparables o mayores que el tiempo necesario para el surgimiento y evolución de la vida en la Tierra (ver Figura 1.2). Si alguna vez pudo existir vida en el planeta rojo, probablemente haya sido en forma de microorganismos, los cuales hasta hoy en día no se han encontrado en la superficie marciana.



Figura 1.2. Comparación de la evolución de Marte y la Tierra. Adaptada de McKay, 1997

La Tierra y Marte primitivos, comparten ciertas etapas en su evolución, pero es también sabido que ambos planetas tomaron rumbos distintos, una de las diferencias notables es la atmósfera poco densa que tiene Marte. La cual se debe principalmente al arrastre de los gases por el viento solar (torrente constante de partículas cargadas provenientes del Sol). La pérdida de la atracción (gravedad) de los gases hacia el centro del planeta es causa de la ausencia de un campo magnético. Indicaciones de algunas rocas en terrenos muy antiguos de la superficie marciana revelan haber sido magnetizados por un antiguo campo magnético existente hace aproximadamente 4 millones de años *[Acuña et al., 2001].*

La pérdida del campo magnético y una atmósfera poco densa, pudo haber repercutido en la facilidad para la eyección de algunas rocas hacia el espacio. Prueba de ello es el hallazgo en nuestro planeta de dos meteoritos marcianos denominados EETA79001 y ALH8400. La evidencia de su origen marciano fue la composición y distribución isotópica de los gases atrapados en ellos (gases nobles, nitrógeno y dióxido de carbono), que resultó muy similar al que presenta Marte *[Brack, 1997]*. Los resultados de los análisis realizados a los dos meteoritos han reforzado la idea de presencia de compuestos orgánicos en la superficie del planeta en cuestión.

Una pequeña muestra tomada de la parte interna del meteorito Marciano EETA79001, fue sometida a un análisis de combustión por etapas; se observó la liberación de CO₂ a temperaturas desde 200 a 400°C, sugiriendo la presencia de moléculas orgánicas en el interior del meteorito, debido a que el CO₂ liberado está enriquecido por ¹²C, composición similar al que presentan los materiales biogenéticos terrestres. También presenta proporciones de ¹³C similares a esqueletos de carbonato del fósil de un cefalópodo *[McKay, 1996].*

El meteorito ALH84001 de apenas 1.9 kg encontrado en la región Allan Hills en 1984, causó gran controversia entre la comunidad científica debido a que se asegura tiene procedencia marciana, lugar donde fue cristalizada de la roca fundida hace aproximadamente unos 4.5 mil millones de años durante la formación del planeta, expuesta en la superficie alrededor de unos 4 mil millones de años y fue eyectada hacia el espacio interplanetario hace unos 16 millones de años, aterrizando en el continente Antártico hace 13 mil años *[Jarosky, 1988]*. El ALH84001 es un meteorito clasificado como biogénico, compuesto principalmente de ortopiroxeno, rico en silicatos y en menores cantidades la cromita, olivino, pirita y apatita. Aunque algunos científicos han detectado glóbulos de carbonatos con texturas similares a bacterias, compuestos orgánicos complejos (especialmente hidrocarburos policíclicos aromáticos) la coexistencia de óxidos y sulfuros de hierro, además de partículas de magnetitas. Estos compuestos y sus propiedades podrían indicar la presencia y actividad de vida microbiana *[McKay et al., 1997].*

I.4 Misiones espaciales a Marte

I.4.1 Misión Vikingo

Como ya he mencionado con anterioridad, el hombre siempre ha tenido la curiosidad de encontrar vida fuera de nuestro planeta; para ello, ha echado mano de la tecnología, que cada vez alcanza niveles inimaginables. Es importante mencionar que aunque se han enviado una gran cantidad de misiones espaciales al planeta rojo, solo unas cuantas han cumplido con sus objetivos, de ellas, se ha obtenido la información necesaria para tener cierto conocimiento del planeta Marte y han incrementado las expectativas sobre la posible existencia de vida presente o pasada sobre este planeta [Molina, 2005].

La mayor parte de la información que se dispone en la actualidad de Marte proviene de las misiones: Mariner 9, Vikingo y Phoenix, la primera de ellas realizó un mapeo global de la superficie marciana y la segunda misión fue la primera nave americana que logró amartizar con seguridad sobre la superficie de Marte y logró realizar experimentos biológicos. La tercera dio el conocimiento de ciertos compuestos oxidantes y la identificación de minerales productos de la posible acción de seres vivos.

La misión Vikingo tuvo como principal objetivo el encontrar resultados científicos que culminarán en la evidencia de existencia de alguna forma de vida

(conocida por el ser humano) en el planeta Marte. La misión estaba formada por dos naves espaciales idénticas, cada una provista de un módulo orbitador y un módulo de descenso (Figura 1.3). La primer nave llamada Vikingo 1, fue lanzada el 20 de agosto de 1975 y descendió en un lugar de la superficie marciana llamada Chryse Planitia (Los Llanos de Oro) el 20 de julio de 1976. La otra nave, denominada Vikingo 2, fue lanzada el 9 de septiembre de 1975 y descendió en Utopia Planitia el 3 de septiembre 1976. Cabe mencionar que la misión fue planeada para operar durante 90 días a partir de la amartizaje, pero aunque terminaron de realizar el objetivo principal del proyecto en diciembre de 1976, sorprendentemente ambas naves extendieron su funcionamiento a 4 años.



Figura 1.3. Esquema de la configuración de las sondas Vikingo. Tomada de Iñiguez, 2010.

Las dos naves Vikingo constaban de 13 análisis científicos; tres se trataban de mapeos desde la orbita, un experimento que se realizaría durante la entrada a la atmósfera, siete análisis en la superficie del planeta y otro que se realizaría con un sistema de radar ubicado en los orbitadores y sondas [Soffen y Young, 1972]. En la superficie del planeta se llevarían a cabo experimentos, los cuales cubrirían el principal objetivo del proyecto; realizar experimentos biológicos y químicos que evidenciaran la presencia de formas de vida microscópica [Soffen, 1977]. Para ello, las dos naves contenían equipos sofisticados de la época (ver Tabla 1.3).

Durante el planteamiento inicial de la misión Vikingo se propuso hacer un verdadero estudio que cubriera un amplio espectro de posibilidades para detectar vida en la superficie marciana. Se consideró que si solamente se utilizaba una técnica para determinar la detección de vida, sería muy improbable que se tuviera éxito y por ello fue necesaria la combinación de varios experimentos. Con base en lo anterior, se escogieron solo cuatro experimentos de naturaleza complementaria de entre diecisiete que fueron propuestos para este proyecto, pero por diferentes circunstancias se eliminó un experimento llamado dispersión de luz (LS) y por lo tanto, solo se enviaron tres experimentos que fueron de naturaleza biológica.

Investigación	Tipo de análisis	Equipo e instrumental		
_	Imágenes desde orbita	Dos camas con video.		
Obtención de	Mapeo de vapor de agua.	Espectrómetro infrarrojo.		
Imágenes.	Mapeo térmico.	Radiómetro infrarrojo.		
	Imágenes de cráteres.	Dos cámaras de Fax.		
	Propiedades de la ionósfera	Analizador de potencial retardador.		
Análisis de la atmósfera.	Composición de la atmósfera	Espectrómetro de masas.		
	Estructura de la atmósfera.	Sensores de aceleración, presión y temperatura.		
Biología.	Respuestas al metabolismo.	Tres análisis pera crecimiento, metabolismo y fotosíntesis.		
Química.	Análisis molecular.	Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas.		
Meteorología.	Monitoreo meteorológico.	Fluorescencia de rayos X.		
Sismología.	Monitoreo sísmico.	Sismómetros.		
Física.	Propiedades magnéticas.	Imán observado por cámaras		
	Propiedades físicas.	Varios sensores de ingeniería.		
Monitoreo desde orbita.	Pruebas sobre relatividad.	Sistema de radar.		

Tabla 1.3. Inves	stigaciones e instrumentos	contenidos en las	: naves de la	a misión	Vikingo.	Adaptada de
		Soffen, 1977				

I.4.2 Experimentos Biológicos

Como ya fue mencionado con anterioridad, el principal objetivo del proyecto Vikingo fue encontrar evidencias claras que puedan corroborar la existencia de vida presente o pasada Marte. Y desde el punto de vista biológico, la misión Vikingo es la comprobación de las teorías de Oparin y Haldanes, a menudo referido como la "teoría de la evolución química", teniendo la premisa de que Marte y la Tierra tuvieron pasados similares con condiciones que ayudaron a la proliferación, conservación y evolución de la vida *[Klein, 1972].* Los tres experimentos de carácter biológico darían en conjunto una respuesta a la detección del metabolismo, proceso característico en la vida microbiana basado en la química del carbono, es decir, se analizarían posibles reacciones características de la fotosíntesis, se estudiaría el empleo de nutrientes para el crecimiento microbiano (asimilación de carbono) y la capacidad para intercambiar gases. Para ello fueron asignados los tres experimentos; liberación pirolítica (PR), liberación de compuestos isotópicamente marcados (LR) y de intercambio de gases (GEX).

El experimento de liberación pirolítica (PR), también conocido como el experimento de asimilación de carbono (Figura 1.4) tenía por objetivo principal el determinar si en la superficie de Marte puede ocurrir el proceso de fijación de carbono bajo las condiciones de temperatura, presión y composición atmosférica característica del planeta en cuestión. Basándose en la premisa de que la vida en Marte, si ésta existe, puede incorporar CO y CO₂ (en presencia y ausencia de luz) provenientes de la atmósfera y generar compuestos de mayor complejidad, tal como sucede en la fotosíntesis que llevan a cabo los organismos terrestres *[Horowitz y Hubbard et al., 1972; Horowitz et al., 1977].* De manera general, los pasos que se siguieron durante la realización del experimento de liberación pirolítica fue el que sigue: se depositaron 0.25 cm³ de una muestra de suelo marciano en una de las diversas celdas de incubación acondicionada con una lámpara de deuterio, que proporcionaba longitudes de onda mayores a los 320 nanómetros. La celda fue sellada y evacuada de cualquier tipo de gases, se inyectaron 20 µL de una mezcla de ¹⁴CO y ¹⁴CO₂ junto con 80 µg de vapor de agua. Se sometió a incubación durante

120 horas en un intervalo de temperatura de 8 a 26°C, en presencia o ausencia de luz y una presión equivalente a la superficie de Marte. Posteriormente se aumentó la temperatura a 120°C y la atmósfera radiactiva (remanente) fue evacuada mediante un flujo de Helio. La muestra sólida fue pirolizada a 635°C con el objetivo de volatilizar los compuestos que pudieron haberse formado y así, poder hacerlos pasar a través de una columna empacada con 25% de CuO y 75% de tierra diatomea, donde los compuestos orgánicos provenientes de la fijación del carbono se oxidarían a CO₂ para su posterior detección y cuantificación en el detector de radiación. En primera instancia los resultados preliminares fueron interpretados como positivos a la actividad biológica, debido a que una pequeña cantidad de ¹⁴CO y ¹⁴CO₂ fueron fijados en compuestos orgánicos. Pero cuando se realizó el ensayo en la fase obscura la fijación del carbono disminuyó considerablemente, y aún más si la muestra original era sometida a un tratamiento térmico previo. Cabe mencionar que la fijación de carbono fue totalmente inhibida por la humedad *[Horowitz et al., 1977]*.



Figura 1.4. Esquema del experimento de liberacion pirolítica (PR). Tomado de Klein et al., 1972

El segundo experimento fue el denominado experimento de liberación de gases marcados (LR), también conocido como Gulliver (Figura 1.5), el cual se encargaba de detectar el mecanismo o crecimiento de vida microbiana en la superficie del planeta Marte mediante radiorrespirometría. El LR pretendía detectar la presencia de vida heterótrofa en las muestras de suelo marciano; para ello, monitoreaba la liberación de ¹⁴CO₂ cuando a una muestra de suelo se le añadía una disolución nutritiva que contenía agua y compuestos orgánicos simples (formiato, glicolato, glicina, D- y L-alanina y D- y L-lactato) imprescindibles en el crecimiento microbiano terrestre y marcados con ¹⁴C.

El procedimiento experimental general se inició depositando 0.5 cm³ de muestra de suelo en una de las cámaras de incubación. La cámara fue sellada y evacuada de los gases presentes, se añadió 1cm³ de la mezcla de nutrientes, se sometió a incubación por diez días, durante los cuales se realizaron varias recargas de la disolución de nutrientes (ciclos). Durante todo el periodo de incubación fueron monitoreados los niveles de gas ¹⁴CO₂ *[Levin y Straat, 1977].* Los resultados del experimento LR mostraron una liberación de CO₂ radiactivo como si se tratara de la existencia de organismos vivos. Pero este efecto era inhibido por completo cuando se calentaba la muestra antes de someterse al LR, también era inhibido cuando la muestra se almacenaba por periodos largos a 18°C.



Figura 1.5. Esquema del experimento de liberación de compuestos isotópicamente marcados (*LR*). Adaptada de Klein et al., 1972.

El último de los experimentos biológicos es el de intercambio de gases (GEx), fue diseñado para determinar si la vida marciana, en caso de existir, podía metabolizar e intercambiar gases en presencia de vapor de agua y nutrientes en disolución (Figura 1.6) [*Oyama, 1972*]. Además, con base a la producción de gases y la tasa de producción, se podría discernir entre la actividad de una reacción biológica y una reacción química [*Oyama y Berdahl, 1977*]. El cromatógrafo de gases de este experimento (GEx) podía medir gases como H₂, Ne, N₂, O₂, Ar, CO, NO, CH₄, Kr, CO₂, N₂O y H₂S. Su procedimiento iniciaba cuando se introducían 1 cm³ de muestra a una de las cámaras de incubación, se evacuaban los gases presentes, se inyectaba una mezcla de gases de 91.65% de He, 5.51% Kr y 2.84% CO₂, presurizados a 200 mbar. La muestra era incubada durante 3 soles (71.11 horas) en condiciones de sequedad, humedad y mojado con una disolución de nutrientes (compuestos orgánicos simples y sales inorgánicas). Los resultados demostraron una rápida liberación de oxígeno molecular (O₂) en las primeras etapas, y después un aumento en los niveles de dióxido de carbono. Cuando se realizaba un

tratamiento térmico previo, la liberación de oxígeno disminuía en un 50% [Klein, 1977; Oyama y Berdahl, 1977].



Figura 1.6. Esquema del experimento de intercambio de gases (GEx). Adaptada de Klein., 1972.

I.4.3 Experimento molecular

Uno de los objetivos de mayor importancia para la misión Vikingo era determinar la existencia de compuestos orgánicos en la superficie del planeta Marte, de ser así, también era de suma importancia determinar si estos compuestos se formaron en ambientes físicos o químicos, y por lo tanto, saber si son de origen biótico o abiótico. Se consideró que de existir compuestos orgánicos en la superficie marciana, se esperaría encontrar compuestos relativamente simples o moléculas pequeñas, por efecto de la gran radiación de la cual es víctima la superficie de éste planeta. También sería posible encontrar algunas mezclas de compuestos y moléculas orgánicas. Por ello, era necesario contar con un instrumento altamente sensible y muy específico, que no era más que un sistema acoplado compuesto por un

cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas (Figura 1.7). Adicionalmente se acopló un pirolizador (u horno) que ayudaría a volatilizar compuestos poco volátiles y fragmentar o degradar térmicamente compuestos que resultan más complejos para ser inyectados al cromatógrafo de gases, formando así un sistema acoplado de PI-CG-EM. Las muestras de suelo eran calentadas en la cámara del pirolizador a 50°, 200°, 350° o 500°C de 1 a 8 segundos (dependiendo de la temperatura seleccionada), posteriormente al calentamiento, las muestras se dejaban estabilizar durante 30 s en dicha cámara. Los gases liberados eran acarreados mediante un flujo de CO₂ hacia la columna cromatrográfica, pasando por un divisor de flujo para regular la presión. La columna cromatrográfica era del tipo Tenax-CG (òxido de 2,6-difenil-p-fenileno) recubierta con polimetafenoxileno, diseñada para tener una transferencia de compuestos orgánicos a niveles por debajo de partes por millón (nanógramos) y para maximizar la separación de agua, dióxido de carbono y compuestos orgánicos. El programa de calentamiento cromatográfico presentaba inicialmente una isoterma de 50°C durante 12 minutos, seguida de un incremento lineal hasta 200°C en un periodo de 18 minutos, manteniendo esa temperatura durante 18, 36 ó 54 seg [Biemann, 1977]. El análisis espectrométrico se llevó a cabo en modalidad de impacto electrónico a 70eV, con un intervalo de masas de 2 a 215 m/z, realizando 10.24 ciclos de adquisición por segundo y una temperatura en cámara de 225°C. Se analizaron 4 suelos marcianos: en 3 de ellos se utilizó suelo superficial (0-10 cm) de los sitios de descenso del Vikingo 1 (planicie Chryse) y Vikingo 2 (planicie Utopía). El cuarto se realizó con una muestra de suelo tomada debajo de una roca en el sitio de descenso del VL-2, con el fin de determinar si la radiación tiene algún efecto en cuanto a la liberación de dióxido de carbono al ser sometida al calentamiento.

El resultado más importante de este ensayo fue la ausencia total de carbono orgánico en ambos sitios de descenso. Cuando se calentaron las muestras a 200, 300 y 500°C se observó la liberación de agua y dióxido de carbono, pero no se liberó algún compuesto orgánico, aún en la muestra tomada debajo de una roca. El resultado obtenido causó mucha confusión, ya que este experimento presentó una respuesta negativa a la existencia de la vida en Marte, hecho que se encuentra en contradicción con los resultados positivos obtenidos en los experimentos biológicos. Una preocupación importante fue la mala operación del instrumento PI-CG-EM, pero esta hipótesis fue desechada al revisar el historial de vuelo de ambas sondas. Se detectaron trazas de CH₃Cl, el cual fue identificado como disolvente residual utilizado en la limpieza del equipo antes de ser enviado al planeta rojo.



Figura 1.7. Esquema del instrumento molecular de las sondas Vikingo. Diseño del sistema acoplado de cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG-EM). Adaptada de Biemann et al., 1977.

I.4.4 Interpretación de los resultados de la misión Vikingo.

Los resultados obtenidos de los experimentos biológicos que obtuvieron los dos módulos Vikingo, arrojan la conclusión parcial de la posible existencia de vida en el suelo marciano, no así el análisis químico, que en contraposición de los tres experimentos biológicos, nos dice que en la superficie de Marte no hay evidencia de algún tipo de material orgánico, que es base en la proliferación y supervivencia de seres vivos en la Tierra.

Analizando el comportamiento de los experimentos de intercambio de gases (GEx) y de liberación de gases marcados (LR) se concluyó que las reacciones vistas en ambos experimentos eran del tipo químico y no biológico. Se propuso que la liberación de oxígeno provenía de la propia muestra de suelo marciano y se debía probablemente a que la adición de vapor de agua generaba una rápida descomposición de algún tipo de compuesto rico en oxígeno que estuviese presente en la muestra de suelo, como un peróxido, que también era responsable de la ausencia de material orgánico. Peróxidos que se descomponen si se exponen al agua en presencia de compuestos de hierro, y de acuerdo al análisis por fluorescencia de rayos X, el suelo marciano está compuesto por 13% de hierro. También se propuso que el dióxido de carbono (CO_2) generado era resultado del desplazamiento de CO_2 absorbido en el suelo por la adición de una atmósfera húmeda, compuesta de vapor de agua [*Zent, y McKay, 1994*].

La reactividad química del suelo marciano y la ausencia de material orgánico, posiblemente es resultado de la presencia de uno o varios compuestos oxidantes en el suelo. Debido a ello, la comunidad científica en su afán de esclarecer cuáles son los oxidantes responsables de estos fenómenos, se dieron a la tarea de realizar simulaciones en condiciones marcianas. En la Tabla 1.4 se pueden observar los oxidantes propuestos por varios investigadores, de la cual se concluye que el oxidante es del tipo fotoquímico, que se origina y difunde en el regolito en cantidades pequeñas. Las reacciones químicas heterogéneas entre dos oxidantes fotoquímicamente sintetizados y el regolito pueden crear complejos responsables de los resultados en los experimentos biológicos del Vikingo *[Zent y Mckay, 1994]*.

Tabla 1.4. Explicaciones no biológicas y posibles oxidantes en la misión Vikingo*. Tomada deSchuerger et al., 2008.

Experimento, oxidante propuesto	Marte		
GeX Liberación de O ₂ después de humidificación			
KO ₂ ; ZnO ₂	Ponnamperuma et al. 1977		
CaO ₂	Ballou et al. 1978		
MnO ₂	Blackburn et al. 1979		
O2 atrapado en microporos	Nussinov et al. 1978; Plumb et al. 1989		
H ₂ O ₂ quimioabsorbido	Huguenin et al. 1979		
O Plasma	Ballou et al. 1978		
Haluros activados	Zent y McKay 1994		
LR, Descomposición de nutrientes			
H_2O_2	Hunten 1979; Oro y Holzer 1979		
	Ponnamperuma et al. 1977		
	Bullock et al. 1994		
Peroxonitrito (NOO ₂ ⁻)	Plumb et al. 1989		
Arcillas de esmectitas	Banin y Margulis 1983		
0 ₂ -	Yen et al. 2000		
Falta de orgánicos en suelos marcianos			
UV+TiO ₂	Chun et al. 1978; Pang et al. 1982		
Descargas electroestáticas de los polvos	Mills 1977		
Feroxigita (δ-FeOOH)	Burns 1980		
UV	Stoker y Bullock 1997		

*Tomada de Schuerger *et al.*, 2008

Más recientemente se han propuesto oxidantes fuertes como percloratos, que junto con la pirólisis realizada al suelo marciano en el análisis molecular, provocaría la reducción de posibles compuestos orgánicos, generando CO₂ y algunos compuestos clorados. Este tipo de compuestos clorados, como clorometano (CH₃Cl) y diclorometano (CH₂Cl₂) fueron detectados en el suelo de Marte por la técnica de PI-CG-EM que ocuparon las misiones Vikingo 1 y 2 *[Navarro-González, et al., 2010].*

Como se ha mencionado anteriormente, el hecho de que el análisis químico del suelo no detectara ningún compuesto orgánico y que los experimentos biológicos de liberación pirolítica (PR) y liberación de gases marcados (LR) indicaran la presencia de vida en la superficie del planeta rojo, causó una gran controversia en la comunidad científica, dando la pauta para que los científicos repitieran los experimentos en sus laboratorios con las mismas condiciones en las cuales se realizaron en los módulos Vikingo 1 y 2.

Los experimentos de análisis químico y LR fueron repetidos ahora con suelos de la Antártida, considerado análogo marciano por las bajas concentraciones de material orgánico, exponiendo la ineficiente sensibilidad del experimento molecular para detectar los niveles tan bajos de material orgánico que pudiera presentar el suelo marciano [Biemann, 1979]. De igual manera, utilizando suelos del desierto de Atacama y las mismas condiciones del análisis químico en los módulos Vikingo 1 y 2, excepto que se utilizó un intervalo de temperatura de 200 a 750°C. Se demostró que la temperatura ideal para realizar pirólisis de suelos es de 750°C, este valor es mucho mayor al utilizado por los módulos de las naves Vikingo [Navarro-González, 2009]. Es importante mencionar que los módulos Vikingo en cada uno de los sitios de aterrizaje, utilizó muestras de suelo de profundidades entre 5 y 10 centímetros. Se tiene que considerar que si los materiales orgánicos se produjeron hace cientos de millones de años, podían estar presentes en mayores profundidades, protegidos de la nociva radiación de la que es víctima la superficie marciana, incluso los módulos Vikingo pudieron haber amartizado en un lugar equívoco del planeta, es decir, descendieron en un lugar donde las condiciones hacen desfavorable la proliferación y mantenimiento de vida, como es el caso de la Antártida en nuestro planeta.

I.4.5 Misión Fénix.

La misión Fénix fue diseñada para realizar la experimentación *in situ* del descubrimiento que realizó la misión Odyssey en el 2002, sobre la revelación de enormes depósitos subterráneos de agua congelada en zonas circunvecinas de ambos polos del planeta rojo. La misión fue lanzada el 4 de agosto del 2007 y amartizó el 24 de Mayo del 2008 en las cercanías del hemisferio norte (68°N y 233°E), distancia comparable en latitud desde el polo norte hasta el centro de Groenlandia o Alaska (Figura 1.8). Los objetivos principales de la misión Fénix fueron tres, los cuales se enumeran a continuación:



Figura 1.8. Sitios de aterrizaje de diferentes misiones que han explorado Marte. Tomada de http://marsprogram.jpl.nasa.gov.

1. Estudio de la historia del agua en Marte en todas sus fases. La vecindad del hemisferio norte, puede ser el sitio donde se puede encontrar agua congelada en el subsuelo y está puede ser remanente de grandes cuerpos de agua, parecidos a mares o grandes lagunas. Se pensaba que a mayores profundidades podía encontrarse la tan deseada agua líquida. Fénix recogería información relevante para

la comprensión de los procesos que afectan al agua con respecto a los cambios climáticos tan marcados que sufre el planeta, y así dar un panorama de la evolución del agua en la superficie marciana desde tiempos pasados hasta el presente.

2. Determinar si el suelo marciano en su región ártica podría albergar vida. Una de las condiciones esenciales para la vida como la conocemos, es la presencia de moléculas que incluyen carbono e hidrógeno, por lo cual se pretendía la búsqueda de moléculas orgánicas o biológicamente interesantes en muestras de suelo congelado, bajo la hipótesis de que un poco de agua en forma de hielo en el suelo del sitio de aterrizaje puede ser descongelada y biológicamente disponible en periodos más cálidos de los ciclos climáticos de Marte. La vida podría persistir como algún tipo de forma microbiana en estado latente durante millones de años entre el deshielo. Adicionalmente se examinarían condiciones primordiales para la posible habitabilidad, como lo son la salinidad, pH y algunos productos químicos como los sulfatos que pueden funcionar como fuente de energía para la vida microbiana.

3. Estudiar el clima de la región norte durante todo el verano marciano. Mediante el monitoreo de la temperatura y presión a diferentes alturas, la humedad, la composición atmosférica y el movimiento de nubes de polvo. El estudio de estos parámetros meteorológicos ayudó a evaluar las diferentes correlacione, por ejemplo; si los vientos hacia el sur tienen más humedad que los vientos hacia el norte.

Para lograr los objetivos propuestos por dicha misión, la nave incluía siete instrumentos científicos, de los cuales tres de ellos eran equipos de herramientas múltiples. Los instrumentos que conformaban la misión eran: una cámara de descenso, una cámara estereoscópica panorámica, un brazo robótico provisto de una cámara y una pala (para realizar excavaciones y sustraer muestras de suelo),

una estación meteorológica, un analizador de gases evolucionados térmicamente (TEGA) y el analizador de electroquímica, conductividad y microscopía (MECA, por sus siglas en inglés) y (Figura 1.9).

Los experimentos más destacados de toda la misión eran el TEGA y MECA. El analizador de gases evolucionados térmicamente (TEGA) consistía, de manera general, en ocho hornos y un espectrómetro de masas. Las muestras de suelo tomadas por el brazo robótico se depositaban y trituraban en una cápsula, después, la muestra homogenizada se pasaba a un horno, el cual era sellado mecánicamente. Una vez en el horno, la muestra se calentaba a 35°C para fundir el hielo y poder determinar la composición de hielo-suelo [Smith, 2008]. Posteriormente se elevaba lenta y constantemente la temperatura hasta llegar a los 1000°C, midiendo la cantidad de energía utilizada en dicho proceso. Los gases generados fueron transportados por un flujo de N₂ y 12 mbar de presión hacia el espectrómetro de masas [Boynton, 2009]. De forma paralela a este análisis, se monitoreaba cuidadosamente la cantidad de energía necesaria para calentar la muestra, comparándola con una muestra blanco. A este proceso se le denomina como calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde se estudian meticulosamente las transiciones sólido-líquido-gas de los diferentes materiales contenidos en la muestra de suelo [Schlzen-Makuch, 2008]. El experimento TEGA era sorprendentemente sensible, capaz de medir abundancias y coeficientes isotópicos de los principales componentes de la vida como la conocemos (basa en carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno).


Figura 1.9. Configuración y ubicación de instrumentos en la sonda Fénix. Adaptada de http://marsprogram.jpl.nasa.gov.

El analizador de electroquímica, conductividad y microscopía (MECA) estaba formado por un laboratorio de química húmeda, dos microscopios, un sensor térmico y un sensor de conductividad térmica. El llamado laboratorio de química húmeda (WCL) fue designado para determinar las propiedades del regolito en disolución acuosa, midiendo parámetros de pH, potencial redox, conductividad eléctrica en disolución y la concentración de especies iónicas solubles. Estas propiedades, combinadas con otras mediciones que realizaría la misma misión Fénix ayudarían a discernir las posibilidades de habitabilidad del planeta rojo. El protocolo analítico que utilizó WCL (ver Figura 1.10) contaba con sensores y electrodos selectivos capaces de medir iones Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, NO₃⁻/CIO₄⁻ y NH₄⁺, además de contar con electrodos para Li⁺, Cl⁻, Br⁻, l⁻, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Hg²⁺ y Ba²⁺, este último, utilizado para titulaciones y determinaciones de sulfatos [*Kounaves et al., 2009*].



Figura 1.10. Diagrama del protocolo analítico del Laboratorio de Química Húmeda (WCL). Adaptada de Kounaves et al., 2009.

La misión presentó muchos resultados interesantes e importantes, uno de ellos fue el que se detectaran una concentración considerable de percloratos (CIO₄⁻) mediante el instrumento WCL *[Hecht, 2009].* Otro resultado muy importante fue el que se identificará carbonato de calcio (CaCO₃) en muestras de suelos congelados mediante el análisis de TEGA, el cual fue una confirmación de lo descubierto por la misión Mars Global Surveyor. El que se encontraran carbonatos, también coincide con el hecho de que el suelo tenga un pH moderadamente alcalino, pH=7.7 (\pm 0.5) comparable a los datos obtenidos por las estaciones Vikingo y confirmado por el análisis del WCL, *[Hetch et al., 2009, Biemann et al., 1976].* La abundancia de carbonato de calcio es más consistente con su formación en el pasado por la interacción de dióxido de carbono atmosférico con películas de agua en la superficie. *[Boynton, 2009].*

I.5 Análogos terrestres de la superficie marciana.

Las misiones espaciales enviadas hacia el planeta rojo son preparadas y calibradas en condiciones similares al que presenta la superficie marciana. Para ello se han utilizado zonas análogas terrestres a Marte. Entendiéndose como análogo marciano a un sitio en la Tierra cuyas condiciones ambientales, características qeológicas, atributos biológicos o una combinación de las mismas se aproximan en alguna forma a aquellas esperadas u observadas en Marte (Uydess y Vishniac, 1976]. Los suelos análogos a Marte proveen de un vistazo a la física y química ambiental que se podrían encontrar en el planeta rojo y simulan el tipo de suelo en el cual las sondas se encontrarían y manipularían, además de que ayudarían a predecir y simular los niveles de materia orgánica. Sin embargo, también es cierto que ningún análogo marciano actual es apropiado para realizar las pruebas necesarias, es decir, ningún análogo marciano imita en su totalidad las condiciones que presenta Marte [Marlow, 2008]. Los posibles análogos marcianos terrestres deben reunir ciertas características de ambiente árido, clima frio, abundantes cantidades de basalto, poros de agua salina y la presencia de depósitos fluviales y eólicos [Dinwiddie et al., 2004]. Los análogos marcianos se pueden clasificar según la propiedad que mejor imiten de la superficie de Marte, y pueden ser:

1. Análogos químicos. Este tipo de análogos marcianos presentan propiedades químicas muy similares al regolito marciano, tales como; el potencial óxidoreducción, pH, composición elemental, constante dieléctrica y composición mineralógica. Lo análogos químicos son útiles para realizar experimentación y calibrar instrumentos científicos. 2. Análogos físicos. Estos suelos presentan propiedades de tamaño, forma y distribución de partículas, porosidad, humedad, densidad y propiedades termofisicas. El análisis de estas propiedades, puede ayudar a clarificar las relaciones entre el agua, el suelo y el viento, dando un panorama del presente y del pasado de Marte.

3. Análogos mecánicos. Se caracterizan por tener propiedades mecánicas semejantes a las que presenta el suelo marciano, tales como: fuerza de cohesión, ángulo interno de fricción, etc. Análogos como estos, permiten desarrollar y evaluar componentes de robots y sistemas de aterrizaje.

4. Análogos magnéticos. Poseen propiedades de susceptibilidad magnética y saturación magnética análogas al regolito marciano. En ellos se ponen a prueba los instrumentos magnéticos de las misiones marcianas.

5. Análogos orgánicos. Este tipo de análogos presentan esterilidad y se utilizan como simulación de suelos que tienen un contenido de material orgánico muy bajo, casi inexistente. Dado que los rastros de materia orgánica indicarían una evidencia importante sobre la vida en el presente y/o el pasado de Marte, muchos instrumentos han sido desarrollados y evaluados en este tipo de análogos marcianos, con el objetivo primordial de tener la capacidad de detectar trazas de moléculas orgánicas con interés biológico, poniendo a prueba la sensibilidad del instrumento y su funcionalidad en el campo [Navarro-González et al., 2003, Cabane et al., 2004, Mattingly et al., 2004, Bada et al., 2007].



Figura 1.11. Regiones del mundo considerados análogos marcianos; Arriba izquierda: Desierto de Mojave, EU. Arriba derecha: Valles Secos de la Antártida. Abajo izquierda: desierto de Atacama, Chile. Abajo derecha: Rio Tinto-España.

Nuestro planeta alberga muchos sitios que presentan ciertas propiedades y condiciones similares a la que tiene o tuvo el suelo de Marte (Figura 1.11), pero los considerados análogos marcianos y que recurrentemente han sido utilizados en la exploración de Marte son el desierto de Atacama en el norte de Chile, el desierto de Mojave (el Valle de la Muerte) en California, EUA, los valles secos de la Antártida, el Río Tinto en España, el desierto de la Joya en Perú, la planicie de Panoche en California, Hawái, Arequipe, Salten Skov, y el suelo artificial Mars-1 creado por la NASA *[Marlow, 2008].* La Tabla 1.5 resume algunas propiedades químicas, mecánicas, físicas, magnéticas y orgánicas de los principales suelos análogos marcianos.

El Desierto de Atacama en Chile es considerado un análogo marciano del tipo orgánico y recientemente fue propuesto como uno de los desiertos más secos de la Tierra, siguiéndole en esterilidad a los valles secos de la Antártida. Debido a su extrema aridez, tiene bajos niveles de erosión y también presenta acumulación en el suelo de nitratos, yodatos, percloratos y otras sales [Ericksen, 1981], estos depósitos con origen principalmente atmosférico provocan condiciones altamente oxidantes [Ewing et al., 2006] y bajos niveles de contenido de material orgánico [Navarro-González et al., 2003]. Estudios paleoclimáticos, sugieren que no han ocurrido eventos de lluvia hace unos 325 000 años en el salar de Atacama, pues conserva registros sedimentarios del cenozoico y mesozoico [Constantino, 2005].

El desierto de Mojave, en los Estados Unidos de América exhibe señales de vulcanismo y de actividad tectónica, puede considerarse como un posible análogo marciano del tipo mecánico, ideal para probar sistemas de aterrizaje y desplazamientos de los vehículos [Johnson et al., 2005]. La erosión y el desgaste han generado condiciones físicas y composiciones químicas de suelo similares a la de Marte [Beegle et al., 2007].

Río Tinto en España. Es un río de color rojo intenso considerado un análogo marciano del tipo químico debido a su extrema acidez (pH cercano a 1), a pesar de ser tan ácido y de contener altas cantidades de metales (por ejemplo: 3-20 g de hierro por litro de agua), posee una gran cantidad y diversidad de formas de vida, compuesta principalmente por organismos unicelulares eucariontes que han sido residentes del Río Tinto desde hace 3000 años [González-Toril et al., 2003, Amaral et al., 2003]. La mineralogía presente del sistema fluvial es similar a la que se encuentra en la región de los valles Meridiani de Marte. Por esta razón, se considera

a Rio Tinto como un valioso análogo marciano para inferir las condiciones geoquímicas de Marte que intervienen en la producción de minerales ricos en hierro [*Fernández-Remolar et al. 2005; Squyres y Knoll. 2005*].

	acama	ojave	tártida	Tinto
	Ati	Σ	An	Ríc
Propiedades Químicas				
Potencial redox.	•			
рН	•		•	•
Conductividad eléctrica	•			
Volátiles		•		
Composición mineralógica	•	•	•	•
Propiedades Mecánicas				
Fuerza de cohesión				
Angulo de fricción interna				
Propiedades Físicas				
Tamaño de partícula				
Forma de partícula		•		
Densidad				
Densidad en bulto	•			
Porosidad				
Contenido de agua	•			
Propiedades Magnéticas				
Susceptibilidad magnética				
Saturación magnética				
Contenido Orgánico				
Contenido total de carbono	•	•	•	•
Abundancias moleculares	•		•	•
Bacterias cultivables	•		•	•

Tabla 1.5. Propiedades químicas, mecánicas, físicas, magnéticas y orgánicas de los principales suelos análogos marcianos. Adaptada de Marlow, 2008.

Cabe mencionar que en este análogo se realizan calibraciones de instrumentos mineralógicos que posteriormente serán parte de misiones a Marte [Sarrazin et al., 2007].

Los valles secos de la Antártida fueron considerados por mucho tiempo el mejor análogo marciano debido a que presentan muchos procesos biológicos y climáticos similares al planeta rojo: bajas temperaturas (-20°C), sublimación, ciclos de hielo y deshielo, baja humedad, lluvias muy escasas, fuertes vientos, alta radiación solar y alto contenido de sales *[Wentworth, 2005].* Los valles secos presentan zonas en las cuales tienen bajos niveles de materia orgánica y nula detección de organismos. Por ello fueron anfitriones en la preparación y posterior reproducción de los experimentos biológicos y químicos de la misión Vikingo *[Biemann et al., 1979].*

I.5.1 Desierto de Mojave (EUA), como análogo marciano.

El desierto de Mojave comprende los desiertos de Sonora, Chihuahua y la Cuenca de Utah, está ubicado al sureste de California , delimitado por la meseta del Colorado en la parte sur de Nevada, al noroeste de Arizona y al suroeste de Utah, con una extensión poco de más de 40,233.6 km² (Figura 1.12). Presenta suelos del tipo aridisol y entisol, se caracterizan por un pH alcalino, bajo contenido de material orgánico y texturas del tipo arena margosas del calcáreo que van desde arenas finas en la superficie (0-16 cm) hasta arenas gruesas en el subsuelo, además de tener heterogeneidad espacial en nutrientes e infiltración [*Farouk, 1985, Romney et al., 1973, Titus et al., 2002*]. El clima que caracteriza al desierto de Mojave es la gran variación de temperatura a largo del año, la cual en verano alcanza los 50°C y en invierno cae por debajo de los cero grados (~10°C). Además presenta humedad relativa medianamente menor a 20%, precipitaciones esporádicas y las pocas lluvias que tiene este desierto se dan en el invierno (media anual ≤12.7cm.) acompañado de fuertes heladas. El suelo no es permeable, cuando hay precipitaciones provoca la acumulación de agua y grandes inundaciones [*Hunt, 1996*].

La topografía del desierto de Mojave muestra dunas, cráteres volcánicos, cañones formados por diluvios y depósitos de sales tales como; bórax (Na₂B₄O₇•10H₂O), cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl), plata (Ag), tungsteno (W), hierro (Fe) y oro (Au).



Figura 1.12. A la izquierda muestra el mapa de localización del desierto de Mojave, mientras que la imagen de la derecha muestra el mapa digital con relieve simulando una toma desde el espacio (Hunt, 1996).

Dentro del desierto de Mojave se encuentra una región de gran interés denominada el Valle de la Muerte, cuenta con una extensión de 225 km aproximadamente a lo largo de la frontera entre California y Nevada. Esta región se caracteriza por tener temperaturas extremas y por albergar la cuenca Badwater, el sitio más bajo del hemisferio occidental (86 metros por debajo del nivel del mar). Aspectos geológicos sobre esta cuenca sugieren que durante el pleistoceno todo el valle se encontraba inundado *[Hunt, 1996]* (Figura 1.13).



Figura 1.13. Izquierda: foto satelital. Derecha: Dunas dentro del Valle de la Muerte.

La altiplanicie marciana tiene cuencas debidas a procesos de formación de cráteres que presentan depósitos fluviales, eólicos y volcánicos. El desierto de Mojave también muestra secas altiplanicies rodeadas por depresiones, pero estas, fueron formadas por fallas y pliegues. Mojave como análogo marciano, se inclina más a imitar las posibles condiciones del pasado de Marte: la aridez minimiza la influencia de la vegetación sobre los procesos geomorfológicos, pero la baja humedad permite actividad microbiana en condiciones extremas, tales como la que pudieron haber sustentado el desarrollo de vida en el planeta rojo. Por razones como las anteriores, Mojave ha sido lugar para probar varias misiones espaciales que tienen como destino Marte.

I.6 Búsqueda de material orgánico en Marte.

En nuestro planeta, la superficie se encuentra cubierta de una delgada capa de suelo de diferentes espesores, sobre ella y en el interior se lleva a cabo la interacción dinámica entre animales, vegetales y minerales. Esta capa delegada llamada suelo, presenta diversos componentes, entre los cuales se encuentran los compuestos inorgánicos disueltos y no disueltos, agua, nutrientes solubles, material orgánico y gases atrapados. La Sociedad Americana de Ciencias (SSA) define al material orgánico (MO) como la porción orgánica del suelo que incluye vegetales, animales en descomposición y organismos que viven en el suelo. Se clasifica según su origen como biótica o abiótica. Su abundancia depende del tipo de suelo, pero regularmente es baja, a pesar de ello, la MO tiene un papel muy importante en la estructura y los procesos que se llevan a cabo en los sistemas suelo-agua-soluto. La materia orgánica provee al suelo, elementos químicos como nitrógeno (N₂), fósforo (P), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg) y también influye en las propiedades físicas del suelo, tales como; la estructura, color y mejora la filtración de agua. El carbono orgánico está presente en el suelo árido, en fracción casi escasa, contenido en células de microorganismos, residuos de plantas y animales en varios estados de descomposición, compuestos carbonizados y grafito.

Como se ha mencionado anteriormente, la observación de Marte y sus señales geomorfológicas sugieren que este planeta y la Tierra tuvieron climas similares hace 3.5 billones de años, durante esta época la evolución y subsecuente aparición de la vida ocurrieron en la Tierra y posiblemente en el planeta rojo *[Kanavarioti y Mancinelli, 1990].* La búsqueda de material orgánico como indicio de vida en Marte se llevó a cabo desde la misión Vikingo, la cual tenía la tarea de buscar rastros de vida en la superficie (profundidades menores a 10 cm) y a niveles de ppb. Desafortunadamente, las dos sondas que constituían la misión no detectaron ningún compuesto orgánico que incluyera compuestos de interés biológico y bioquímico (tales como los aminoácidos) se debe posiblemente al hecho de que este tipo de

FACULTAD DE QUÍMICA – UNAM

39

compuestos son destruidos al calentarse y son ausentes en las profundidades trabajadas por las sondas vikingo (debido a que el material orgánico se encuentra oxidado o destruido por la radiación ultravioleta). Además se ha demostrado que el experimento de PI-CG-EM a cargo de esta misión pudo dar resultados erróneos, puesto que el equipo fue calibrado en sitios totalmente diferentes a los observados en Marte [*Navarro-González, et al., 2006*]. Dichas observaciones han hecho que los investigadores se den a la tarea de realizar experimentos relacionados con los posibles ambientes de Marte y las interacciones que tiene con la materia orgánica, en especial con las moléculas bioquímicas características de rastros de vida de interés biológico o bioquímico. Prueba de ellos son los siguientes planteamientos:

1. Gerhard Kmined simuló la exposición del posible material orgánico a la radiación cósmica que sufre la superficie marciana. Para ello utilizó aminoácidos de interés biológico como ácido L-aspártico, ácido L-glutámico, glicina, L-alanina y ácido γ-aminobutírico (γ-ABA), los sometió a dosis de 2 Grays(Gy) de radiación gamma (γ) provenientes de la fuente de ⁶⁰Co. Los resultados indican una descomposición completa de los aminoácidos, además encontró que en profundidades mayores a un metro los aminoácidos son protegidos y no degradados. Estos resultados muestran claramente la necesidad de acceder a profundidades mayores en el subsuelo marciano *[Kminek y Bada, 2006].*

2. Para el año 2006, Inge Loes ten Kate y colegas intentaron comprender la influencia de someter aminoácidos a diferentes parámetros que caracterizan la superficie de Marte, tales como una atmósfera de CO₂ y baja temperatura en presencia de radiación ultravioleta. Los resultados obtenidos indican que la atmósfera de dióxido de carbono (7 mbar) no afecta la degradación de los

aminoácidos y las bajas temperaturas (210K) disminuyen la degradación en un factor de 7 [Kate, et al., 2006].

3. Los microorganismos también han sido objeto de estudio, debido a que Paulov tomó este tipo de organismos contenidos en una muestra y aplicando radiación, encontró que el promedio de la intensidad de la radiación no es peligrosa para la los microorganismos que se encuentran por debajo de los 20 cm de profundidad y esa capa superior estaría por completo estéril en unos 30 mil años. Además encontró que hay mayor posibilidad de encontrar rastros de material orgánico en las capas polares, debido a que la capa de hielo refractaria la radiación UV [Paulov, et al., 2002].

Ejemplos de estudios como los tres anteriores hay muchos, pero la mayoría hace hincapié en el efecto devastador que tienen la reactividad del suelo marciano (oxidantes) y la radiación cósmica sobre la materia orgánica en la superficie de Marte.

I.7 Carbonatos en Marte.

Los carbonatos son un grupo de minerales caracterizados por tener como unidad esencial en su estructura al ion carbonato CO_3^{-2} . Este ion es un anión poliatómico con masa molecular de 60 g·mol⁻¹, el cual consta de un átomo central de carbono (C) rodeado por tres átomos de oxígeno (O), distribuido espacialmente con arreglo trigonal plano. El ion carbonato presenta dos cargas formales situadas en dos átomos de oxígeno. En disolución acuosa, el ion carbonato junto con el ion bicarbonato, el ácido carbónico y el dióxido de carbono coexisten en un equilibrio dinámico, predominando el CO_3^{-2} en condiciones fuertemente básicas y el HCO_3^{-2} en condiciones ligeramente más ácidas.

En nuestro planeta todo tipo de vida está basada en el carbono, y una de sus principales fuentes son los combustibles fósiles y depósitos de rocas sedimentarias en la litosfera, ricos en minerales carbonatados como la calcita (CaCO₃) y dolomita. La calcita se puede formar por tres posibles procesos: biótico, diagenético y abiótico [Stalport et al., 2005]. La primera de ellas ocupa el principal proceso de formación de minerales carbonatados sedimentarios en ambientes marinos [Morse et al., 2007]. La precipitación biológica de carbonatos puede darse por la producción de esqueletos internos o externos en eucariontes, la disminución de la presión parcial de CO₂ derivada de procesos autotróficos (fotosíntesis y metanogénesis) y por la actividad heterotrófica de bacterias y hongos. La precipitación química de la calcita también se puede llevar por diversos procesos, tales como, disolución y precipitación, magmatismo, metamorfosis e hidrotermalismo. Estos procesos dependen de los cambios físicos (temperatura y presión) y químicos (presión parcial, pH, especies carbónicas presentes y la concentración de los iones). Otra manera de formar calcita es mediante la diagénesis. En este tipo de formación, el proceso biótico cambia de fase por mecanismos de disolución-recristalización, adaptándose a las nuevas condiciones termodinámicas de su nuevo ambiente abiótico. Se puede decir que la calcita diagenética es una mezcla de calcita biótica y la abiótica [Stalport et al., 2005].

El estudio de los carbonatos es de suma importancia y como se ha mencionado, en la Tierra se pueden obtener de diferentes formas, algunas de ellas se asocian con organismos extintos, por lo que la importancia del material inorgánico

radica en que puede ser evidencia de épocas donde la atmósfera marciana fue capaz de favorecer el desarrollo de vida. La idea más aceptada sostiene que Marte y la Tierra en épocas tempranas de su evolución, desarrollaron similares condiciones para la aparición de vida primitiva [McKay et al., 1992]. Desafortunadamente estos dos planetas tuvieron destinos diferentes, por lo que hoy en día podemos ver un planeta Tierra caracterizado por tener condiciones muy favorables para albergar diferentes formas de vida, y un planeta rojo desértico y sin rastros de vida alguna. La hipótesis de los carbonatos en Marte, está más enfocada al origen biótico de estos minerales, producto de la existencia de una forma de vida primitiva originada en épocas tempranas de la evolución de este planeta, debido al periodo de tiempo tan corto pero necesario para la proliferación y sostén de cualquier tipo de vida. Aunque es un hecho que la misión Fénix detectó carbonato de calcio en el subsuelo polar marciano, a este compuesto se le atribuye un origen abiótico, porque su formación es más consistente con la interacción de dióxido de carbono atmosférico y agua líquida [Boyton et al., 2009]. Esta teoría es reforzada por varias líneas de investigación, las cuales sugieren que en el pasado de Marte grandes cuerpos de agua, similares a lagos y mares se encontraban en cráteres o depresiones de la superficie marciana [Goldspiel y Squyres, 1991]. En esos posibles ambientes acuáticos, pudo haberse llevado a cabo la precipitación de carbonatos, produciendo depósitos sedimentarios que pudieran haber subsistido en algunas partes del planeta y cuya identificación, daría indicios de las condiciones climáticas que pudo haber presentado el planeta rojo [Pollack et al., 1987].

La detección de carbonatos en la superficie de Marte ha sido muy complicada y si bien, se han encontrado pequeñas cantidades de carbonato (aproximadamente de 3 a 5%) en el suelo polar marciano, nos preguntamos donde se encuentran los grandes depósitos de carbonatos, teniendo la hipótesis de que la superficie marciana contaba con grandes cuerpos de agua [*Carr y Wänke, 1992*]. Hasta antes de la detección y cuantificación de los carbonates se pensaba que la superficie marciana no contenía minerales carbonatados. La misión Vikingo fue enviada con el principal objetivo de encontrar señales de vida en Marte, mediante la búsqueda de compuestos orgánicos y ciertos compuestos volátiles inorgánicos en la superficie del sitio de amartizaje [*Biemann et al., 1976*], dando resultados controversiales y atribuyéndolos a posibles causas técnicas e instrumental con sensibilidad y especificidad muy limitadas [*Navarro-González et al., 2006*]. Con respecto a la búsqueda de compuestos inorgánicos, parece ser que las condiciones de calentamiento utilizadas no fueron suficientes para degradar y liberar gases de posibles minerales carbonatados [*Cabane et al., 2004*].

En general la detección de carbonatos es muy debatida y se han generado hipótesis donde se describen mecanismos por las cuales se dificulta la detección de grandes depósitos de carbonatos en la superficie de Marte. La dificultad para detectar espectrométricamente carbonatos desde orbitadores, es debida a que el porcentaje de carbonatos en la superficie marciana era menor al que podían registrar los instrumentos enviados. Otra posible causa de la dificultad para detectar carbonatos involucra la descomposición fotoquímica del carbonato de calcio. En esta teoría se propone que cualquier depósito de carbonato de calcio en Marte debió ser convertido en óxido de Calcio (CaO) por efecto de la radiación ultravioleta (UV) proveniente del Sol, seguido de liberación de dióxido de carbono hacia la atmósfera [Mukhin et al., 1996], por ello se ha propuesto la búsqueda de estos minerales en capas más profundas. Otra hipótesis paralela, indica que aún si las partículas de

CaO son formadas por fotodescomposición, estás podrían reaccionar con el abundante CO₂ de la atmósfera produciendo nuevamente CaCO₃ rodeado por una capa delgada de CaO, que sería capaz de preservar el núcleo de CaCO₃, pero lo suficientemente gruesa para evitar la detección espectroscópica del carbonato [Orofino et al., 2000]. Vea las reacciones 1 y 2, donde se muestra la posible descomposición y formación de carbonato de calcio en el planeta rojo.

$$CaCO_3 + h\nu \rightarrow CaO + CO_2$$
 ... (1)

$$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \qquad \dots (2)$$

I.8 Radiación (Rayos γ).

La radiación puede ser definida como el transporte o la propagación de energía en forma de partículas u ondas. Si la radiación es debida a fuerzas eléctricas o magnéticas se llama radiación electromagnética. Pero la materia también puede emitir otras formas de radiación que involucran átomos, que a su vez involucran a protones, neutrones y electrones. En la naturaleza, la gran mayoría de los núcleos atómicos son estables y se mantienen inalterados en el tiempo. Existen sin embargo, algunos núcleos atómicos que son inestables, en el sentido de que pueden emitir espontáneamente partículas cargadas o radiación electromagnética (fotones), pero también pueden romperse en varios núcleos más pequeños, modificando su identidad. El proceso de emisión se llama decaimiento, desintegración radioactiva o radioactividad *[González S.G. y Rabin L.C., 2011].* Dentro de todos los tipos de radiación podemos encontrar dos categorías de radiaciones:

1. Radiaciones ionizantes. Entre las que se encuentran; los rayos gama (γ) y x, partículas α , partículas β , electrones, positrones, neutrones y protones.

2. Radiaciones no ionizantes. Constituidas por la radiación infrarroja, gran parte del ultravioleta (UV), la luz visible y las ondas de radio.

La radiación es un tipo de propagación de energía, por lo tanto, la unidad usada para la energía es el electrón volt (eV), el cual es definido como la energía alcanzada por un electrón cuando es acelerado por un diferencia de potencial de 1 volt. Además de la unidad electrón volt, también se puede utilizar el Joule (J).

$$1 \text{ eV} = (1\text{V}) (1.6\text{x}10^{-19}\text{C}) = 1.6\text{x}10^{-19}\text{J}$$

La manera en la que se medía la cantidad de radiación adsorbida hasta antes de los años 60, fue con una cámara de ionización de gases, donde se denominó a la unidad de Roentgen como la energía necesaria para ionizar el aire, del orden de $2.58 \times 10^{-4} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$. Hoy en día el rad y el gray (Gy) son las unidades universales para la energía adsorbida por un material. Un rad y un gray equivalen a 100 erg·g y 1Joule/Kilogramo respectivamente, teniendo una proporción de 1Gy = 100 Rad *[Holmes-Siedle A. y Adams L., 2002]*.

Cuando los productos del decaimiento radiactivo interaccionan con un medio, le transfieren energía suficiente para liberar un electrón de los átomos constituyentes del medio. Al proceso antes mencionado se conoce con el nombre de ionización, y por lo tanto a todas las partículas cargadas o fotones que tengan la energía para generar una ionización, se les conocen como radiaciones ionizantes. La radiación gamma es un tipo de radiación ionizante, y al igual que los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de longitud de onda corta (10⁻¹⁰cm) y viaja a la velocidad

de la luz ($3x10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Los rayos γ se originan por las transición entre los niveles de energía nuclear y los X de cambios electrónicos generados por colisiones de partículas. Son altamente penetrantes, poco ionizantes y no dejan actividad en materiales irradiados. Las fuentes comúnmente utilizadas para obtener rayos gamma es el ⁶⁰Co (t_{1/2}=5.27 años) y ¹³⁷Cs (t_{1/2}=30 años) que desprende fotones con energías de hasta 1.332 y 0.662 MeV respectivamente. El ⁶⁰Co es producido por la irradiación de ⁵⁹Co con neutrones *[Holmes-Siedle A. y Adams L., 2002]*. Hay tres principales mecanismos que provocan la pérdida de energía de los rayos γ (Figura 1.14) *[Carswell D. J., 1967]*. Estos son:

1. Absorción fotoeléctrica: un fotón γ gasta su energía para expulsar un electrón de la capa más externa de un átomo. El electrón expulsado tiene una energía comparable en magnitud a la de una partícula β , e incluso se comporta como tal.

 Efecto Compton: en este mecanismo solo una parte de la energía inicial de un rayo γ se utiliza para expulsar un electrón enlazado, donde la energía del enlace es insignificante comparado con la energía inicial.

3. Producción de pares: es un proceso de absorción en el cual un fotón- γ interacciona con el medio y desaparece dando lugar a la formación de un par electrón-positrón. Esto solo puede ocurrir en presencia de un campo de fuerza de un Coulomb, se requiere un fotón con una energía mínima de 1.02 MeV para producir el par e⁺, e⁻.



Figura 1.14. Representación de tres mecanismos de pérdida de energía de rayos γ. Adaptada de Carswell D. J.

La radiación gamma es una forma de radiación ionizante y es precisamente la que se utiliza en el presente trabajo, ya que la energía que tienen los rayos gamma son del orden de 0.1 a 2 MeV. Esta energía es similar a la que presenta la radiación cósmica, de la cual es víctima la superficie del planeta Marte.

La radiación natural se compone por una variedad de partículas energéticas con rango desde los KeV hasta los GeV. Estas partículas pueden ser atrapadas por el campo magnético de la Tierra o permanecen en flujo constante por el Sistema Solar. Esta radiación presenta los siguientes tres elementos.

1. Radiación atrapada. Consiste de un espectro muy amplio de partículas energéticas que son atrapadas por el campo magnético de la Tierra.

 Rayos Cósmicos. Son flujos bajos de iones pesados energéticos que se extienden más allá de las energías de TeV e incluyen todos los iones en la tabla periódica.

 Flujos Solares. Las erupciones solares producen protones con una menor contribución de partículas α, iones pesados y electrones. Tienen energías aproximadas a los MeV. Los rayos cósmicos son núcleos de átomos ordinarios despojados de sus electrones y que están caracterizados por su altísima energía, cualidad que los distingue de otros tipos de radiación. La radiación cósmica primaria está formada de protones, partículas α y núcleos más pesados. Actualmente se piensa que los rayos cósmicos pueden ser de origen solar, galáctico, extragaláctico e incluso derivado del Big Bang *[Puget. J., 2004].* Los rayos que tienen origen galáctico producen radiación isotrópica y se aceleran por una variedad de mecanismos en toda la galaxia, por ejemplo; llamaradas estelares, explosiones masivas de estelas coronales, explosiones de supernovas, aceleración de partículas por púlsares, explosiones de núcleos galácticos, agujeros negros, etc.*[O'Brien et al. 1996].*

Un gran número de reacciones químicas resultan de la adsorción de radiaciones con altas energías, algunas de ellas se conocen perfectamente los mecanismos de reacción, pero en otras muchas solamente se conoce los productos de la reacción y es necesario indagar y establecer mecanismo que expliquen mejor el efecto neto. La química de radiaciones estudia los efectos químicos que se producen por la exposición de un medio con cualquier tipo de radiación ionizante de origen nuclear (radiación - α , - β , - γ o cualquier fuente artificial ionizante), en efecto, es la química de iones moleculares, moléculas excitadas y radicales libres que son producidas por el paso de radiación ionizante a través de un medio. En moléculas, pueden ocurrir los siguientes efectos:

1. Mecanismos de primer orden. Donde se encuentran la ionización y excitación de moléculas estables (ec. 3 y 4).

$$A + h\nu \rightarrow A *$$
 excitación ... (3)

$$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$$
 ionización ... (4)

2. Mecanismos de segundo orden. En iones moleculares se puede dar; la neutralización de la misma para producir una molécula electrónicamente excitada (ec. 5), la transferencia de carga a otra molécula con bajo potencial de ionización (ec. 6) o si el ion se encuentra en un estado inicial excitado, se disociará en un radical libre y un radical libre excitado (ec. 7).

En moléculas excitadas la energía puede ser liberada en forma de fotón (*hv*), pueden transferir la excitación a otra molécula de menor energía y puede disociarse para producir radiales libres. La condición necesaria para romper el enlace de una molécula y producir radicales libres, es que la energía de excitación debe ser mayor que la energía del enlace.

$$A^+ + e^- \rightarrow A * * \rightarrow A * \qquad \dots (5)$$

$$A^+ + B \rightarrow A + B^+ \qquad \dots (6)$$

$$(A^+) * \rightarrow B \bullet + C^+ \bullet \qquad \dots (7)$$

I.9 Radiación sobre la superficie de Marte.

Marte, como todos los planetas del Sistema Solar se encuentra expuesto a la radiación, incidiendo sobre su superficie la radiación cósmica galáctica (~ 100MeV y 1TeV de energía por núcleo) y las partículas eyectadas por eventos solares (~ 1

GeV). La interacción entre estos dos flujos y el regolito marciano resultan en un tipo de radiación muy compleja que es muy difícil de comprender [Morthekai, et al., 2007].

El flujo de radiación que incide en la superficie de Marte y la dosis absorbida por el regolito depende de factores como la nubosidad, el polvo en la atmósfera, la latitud, la estación y la hora en ese planeta *[Sagan y Pollack, 1974]*. Estos factores dificultan la determinación de la radiación que llega a la superficie marciana, por ello se han planteado diversos experimentos y métodos para calcular este valor. El orbitador Mars Odyssey por medio del experimento de radiación en el ambiente marciano (MARIE) cuantifico la tasa de radiación sobre la superficie en 76 mGy·año⁻¹, este valor fue también reproducido por el método HZETRN *[Morthekai, et al., 2007]*. Investigadores han cuantificado la tasa de dosis en 194 mGy·año⁻¹ utilizando meteoritos de origen marciano, suelos con materiales similares al regolito que presenta marte y la resistencia de los organismos a la radiación ultravioleta. Estos valores son aproximadamente 250 veces mayores al valor de las concentraciones típicas de uranio, torio y potasio radiactivo en el regolito marciano, el cual se encuentra alrededor de 0.8 mGy·año⁻¹.

II. OBJETIVO

Evaluar la influencia de la radiación gamma en la degradación del material orgánico y carbonatos en un suelo del desierto de Mojave (EEUU), un posible análogo de Marte.

OBJETIVOS PARTÍCULARES

- Someter a diferentes dosis de radiación gamma una muestra de suelo procedente del desierto de Mojave (posible análogo marciano), con el fin de asemejar la exposición de la superficie de Marte a la radiación cósmica.
- Identificar y si es posible cuantificar los compuestos remanentes y/o generados por la radiación, mediante métodos de análisis como Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (CG-EM).
- Determinar el contenido de carbonatos y materia orgánica por vía húmeda a través de la cuantificación de CO₂.
- Cuantificar la materia orgánica remanente en una muestra del Desierto de Mojave sometido a diferentes dosis de radiación, de manera indirecta a través de CO₂, mediante una técnica de oxidación por vía húmeda y una curva de calibración en CO₂.
- Cuantificar los carbonatos presentes en la muestra de suelo irradiada mediante la liberación de CO₂ por vía ácida, con el fin de determinar si existe la relación directa entre el problema de la detección de carbonatos y la exposición de la superficie a la radiación.
- Determinar la tasa de descomposición del material orgánico y de los carbonatos por la influencia de la radiación ionizante (radiación gamma).

III. EQUIPO, MATERIALES Y METODOLOGÍA.

III.1 Recolección y preparación de muestra de suelo para irradiación gamma.

La muestra de suelo que se utilizó para evaluar la influencia de la radiación ionizante en el material orgánico y carbonatos, fue colectada en el desierto de Mojave-EUA a una latitud 35.12°N y una longitud de -118.32°W, en Marzo del 2007, por medio de palitas estériles de polietileno (Whirlpak TM) y almacenada en una bolsa del mismo material. Aproximadamente 500 g de suelo fueron finamente molidos y homogenizados en un mortero de ágata, 30 gramos de dicho suelo fueron introducidos en un reactor de vidrio PYREX el cual se muestra en la Figura 3.1. Posteriormente el reactor fue conectado a una línea de vacío por medio de conectores metálicos unidos por una manguera de teflón. Entonces se le hizo vació hasta alcanzar una presión de 10⁻³ mbar, adicionalmente se calentó el reactor a una temperatura de 90°C por medio de una cinta metálica conectada a un reóstato y se mantuvo dicho reactor así por 12 horas. Una vez que se evacuaron los gases y la humedad de la muestra de suelo, se procedió a sellar la parte superior del reactor de vidrio, por medio de calentamiento con un soplete que usa como gas combustible propano (C_3H_8) y como comburente oxígeno (O_2). Una vez sellado el reactor de vidrio, fue llevado a la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica, ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, el cual cuenta con una fuente de radiación de ⁶⁰Co. Las muestras de suelo contenidas en los reactores ya sellados fueron expuestas a diferentes dosis de radiación gamma que van de 4 a 19 MGy. La Figura 3.1, muestra un diagrama de cómo se prepara la muestras de suelo para ser irradiada.



Figura 3.1. Diagrama de preparación de muestras de suelo para proceso de irradiación.

III.2 Análisis cualitativo de gases generados por el efecto de la radiación en el suelo del Desierto de Mojave (EUA).

Al terminar el tiempo de irradiación gamma de cada una de las muestras de suelo contenida en su respectivo reactor sellado, se analizaron los compuestos volátiles que fueron generados por el efecto de la radiación gamma (γ). El reactor sellado fue adaptado por medio de un conector metálico (Fig. 3.2) al sistema de introducción de muestras gaseosas de un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard serie 5980. Posteriormente se abrió la llave L₁ para vaciar el sistema de introducción de muestras del equipo acoplado de análisis CG-EM mediante una bomba de vacío marca ALCATEL serie PASCAL 2005, hasta alcanzar una presión de -10.4 psi, con lo que se cierra la llave L₁. Se calentó el reactor a 90°C por medio de una cinta de calentamiento la cual está conectada a un reóstato. Posteriormente, se giró el embolo hasta romper el sello de vidrio del reactor y se abrió la llave de seis puertos del sistema de inyección del cromatógrafo de gases L₂.



Figura 3.2. Diagrama de inyección de gases para el análisis por el sistema acoplado CG-EM.

La separación e identificación de los compuestos generados de la irradiación ionizante del suelo del desierto de Mojave se realizó por medio de métodos acoplados de análisis como lo son la cromatografía de gases y la espectrometría de masas CG-EM. Los compuestos son separados en un cromatógrafo de gases marca HP 5890, el cual cuenta con un sistema de inyección de gases manual con un circuito de inyección de 10 µL, en modo split, (1:10). Se utilizó una columna capilar tipo CP-PoraBOND Q (VARIAN), con soporte de sílice fundida, 50m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno, una película de copolímero de estireno-divinilbenceno y como gas acarreador helio (He) con flujo de 1.2 ml·min⁻¹. La separación de los compuestos volátiles y térmicamente estables generados de la irradiación gamma del suelo del desierto de Mojave, comienza isoterma a 30°C durante 4 min, seguido de una rampa de calentamiento de 13°C·min⁻¹ hasta llegar a 240°C, en donde permanece en condiciones de isoterma hasta completar 30 min de análisis. El detector utilizado es un espectrómetro de masas marca Hewlett Packard 5989B tipo

cuádruplo, operado en modo de impacto electrónico a 70 eV y de forma SCAN en un intervalo de 10-200 UMA, con una resolución de 1 UMA, la fuente de ionización y la interface entre el cromatógrafo de gases y el espectrómetro de masas se mantienen a 250°C. Los compuestos son identificados mediante la comparación de sus espectros de masas con los contenidos en la biblioteca digital Wiley 138.

III.3 Análisis cuantitativo de gases generados por el efecto de la radiación en el suelo del Desierto de Mojave.

La cuantificación de los gases generados por la radiación ionizante del suelo de Mojave se realizó por medio de estándares de concentración conocida de CO₂ en N_2 , los cuales se prepararon a partir de CO₂ y N_2 , 4.8 y 5.0 adquiridos a la compañía PRAXAIR México S.A. Dichos estándares fueron preparados mediante un sistema de control, almacenamiento y manipulación de gases, el cual se muestra en la Figura 3.3. Los gases utilizados se encuentran en tangues ubicados dentro de un cuarto especial para gases no tóxicos, separados del laboratorio principal. Cada tanque de gas fue conectado a un regulador de dos etapas que además tiene un filtro de línea para partículas menores a 2 µm, el cual a su vez fue conectado a una tubería de acero inoxidable por medio de la cual fluye el gas hacia el sistema de mezclado donde se prepara la mezcla de gases. Al final de la tubería, existe una válvula restrictiva de flujo para cada línea, que impide el retroceso del gas hacia el tanque respectivo. La mezcla de gases fue preparada utilizando una mezcladora marca Linde FM-4660, que consta de ocho canales electrónicos los cuales controlan y miden el flujo másico de gas por medio de conductividad térmica. Es importante mencionar que cada canal es utilizado para un gas especifico y está conectado por

medio de la tubería de acero con el tanque respectivo, con un flujo máximo por canal de 20 ml·min⁻¹ y un mínimo de 2 ml·min⁻¹. La mezcla de gases es almacenada en una bala (a la cual previamente se le hace un vacío de 10⁻⁴ mbar) o cilindro de acero inoxidable de 4 litros de capacidad en donde se expanden y terminan de mezclarse los componentes hasta el momento de su uso. Para asegurar que el mezclado de los estándares de concentración conocida sea totalmente homogéneo se deja reposar la mezcla de gases por 24 horas. Una vez mezclados los gases pasan a través de un tubo de acero inoxidable en donde se encuentra una válvula restrictiva de flujo de seguridad para evitar que la mezcla de gases regrese o cambien de línea.



Figura 3.3. Esquema del sistema de control, almacenamiento y manipulación para la preparación de los estándares gaseosos.

El cilindro metálico contenedor del estándar gaseoso de concentración conocida, está conectado a una línea de vacío de vidrio, a través de una tubería de acero inoxidable, el cual pasa por una válvula neumática y un transductor Omega

PX-602 (conectado al medidor de presión Omega DP-350). La tubería de acero se une a dos válvulas de flujo milimétrico Nupro 55-4BMG y Nupro SS-4BMRG, que sirve para controlar manualmente el flujo de la mezcla de gases de la bala a la línea de vacío. La línea de vacío cuenta con dos detectores de presión, uno de vacío medio (Leybold TR 301 con filamento de Tungsteno) y otro de vacío de alta presión (Leybold DI 2000) que detectan presiones de 9.9x10⁻⁴ mbar y 2000mbar, respectivamente. Los detectores son conectados al medidor Combitron CM 351 equipado con un microprocesador.

La línea de vacío tiene llaves plásticas de alto vacío con tres empaques (oring); dichas llaves permiten el llenado y evacuación del reactor utilizado, ya que la línea se encuentra conectada a una bomba de vacío por medio de una manguera metálica. La bomba de vacío de marca Balzers ALCATEL serie PASCAL 2005, tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de 11.1 m³·h⁻¹ y alcanza una presión de 10⁻³ mbar.

Al reactor utilizado para elaborar la curva de calibración previamente se le determinó su volumen. Primeramente fue lavado y enjuagado con agua destilada, posteriormente fue secado a 100°C por 30 min en una estufa y temperados a condiciones ambientales del laboratorio (22°C). En seguida, se colocaron sus correspondientes llaves de teflón y se pesaron en una balanza analítica, tomando la lectura como peso del reactor vacío (m₁). Después, se llenó totalmente el reactor con agua destilada (ρ = 0.99786 g·cm⁻³), se cerraron las llaves de teflón y fue secado perfectamente por el exterior. Nuevamente se peso y la lectura tomada corresponde al reactor lleno (m₂). Conociendo la diferencia de masas (m=m₂-m₁) y la densidad (ρ) del agua utilizada, se encontró volumen del reactor utilizado, mediante el uso de la

ecuación (9). Obteniendo un volumen del reactor de 0.05915 L <u>+</u> 0.004L. Observe el Anexo I, donde se muestran los cálculos hechos para la determinación del volumen del reactor.

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad \dots (8)$$

$$V = \frac{m}{\rho} \qquad \qquad \dots (9)$$

La curva de calibración que se utiliza para la cuantificación de gases generados por radiación ionizante del suelo del desierto de Mojave, es de tipo estándar externo de CO₂. Utilizamos dicha curva para cuantificar a todos los gases generados suponiendo que bajo las mismas condiciones cromatográficas todos los gases tienen similar factor de respuesta en el sistema acoplado de análisis. Los estándares de concentración conocida de CO₂ en N₂, se prepararon a diferentes composiciones de presión, que van desde 0 a 10.2%.

El reactor limpio y seco se conecta a la línea de vació hasta alcanzar una presión de 10⁻³ mbar, posteriormente se llenó el reactor con el estándar correspondiente a 1000 mbar (las muestras blanco contienen solamente N₂ a esta presión). Se cerró la llave de teflón, quedando atrapados los estándares en el reactor, el cual se desconectó de la línea de vacío y se conectó por medio de un conector metálico al sistema acoplado de análisis CG-EM, que ya se mencionó. Posteriormente, el sistema de inyección se vació de la misma forma que se mencionó anteriormente y una vez que se alcanza un vacío de -10.2 psi, se inyectó la muestra al equipo de análisis que opera bajo las mismas condiciones cromatográficas y de detección que se mencionaron en la sección anterior.

III.4 Determinación simultánea de material orgánico y carbonatos en muestras de suelo del desierto de Mojave (EUA).

III.4.1 Reactivos, Materiales y Equipo

- Muestra de suelo de referencia e irradiada con radiación gamma.
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 30%.
- Disolución saturada de permanganato de sodio.
- Nitrógeno líquido.
- Trampa de vidrio en forma de "U" calibrada (Sección III.3 y Anexo I).
- Agitador Magnético.
- Vaso Dewar de 2 L.
- Mortero con pistilo de ágata.
- Mangueras de teflón.
- Reactor. Elaborado de vidrio PYREX® unido a una llave T lateral, la cual cuenta con dos salidas y tapones de teflón.
- Refrigerante. De vidrio PYREX®, el cual tiene como característica principal un tubo interior que contiene trozos de vidrio que funcionan como núcleos de condensación, además de una llave de teflón para pasos de gases en la parte superior del mismo.
- Mangueras de teflón. Utilizadas para conectar los componentes del dispositivo, el teflón, proporciona flexibilidad, resistencia, y hermeticidad.
- Conectores. Fabricados de acero inoxidable, los cuales sirven para unir cada manguera con cada componente del dispositivo.
- Recirculador.

• Parrilla de agitación con calentamiento.

Previo a realizar cualquier determinación o reacción es indispensable tener lo más limpio posible el material de vidrio que se vaya a utilizar, para ello, se lavó (con agua destilada), se enjuagó y se secó perfectamente a 100°C en una estufa por 3 horas.

III.4.2 Procedimiento experimental.

Con el material limpio y seco, se construyó el dispositivo que se muestra en la Fig. 3.4. Se realizaron pruebas de hermeticidad y vacío, mediante los detectores de presión que tiene la línea de vacío, para esto, fue necesario monitorear la presión del vacío en cada una de las llaves de teflón, iniciado en la misma línea de vacío. Una vez comprobada la hermeticidad y sello del dispositivo, se depositó un gramo de muestra de suelo y un agitador magnético en el reactor, nuevamente se cerró el sistema y se hizo vacío hasta alcanzar una presión de ~10⁻³ mbar. Se encendió el recirculador (programado para mantener la temperatura en -2°C) que hace pasar una mezcla (1:3) de agua-etilenglicol por el refrigerante, cuando se alcanzó la temperatura programada se abrió la llave L₂ del reactor dejando cerrada la llave L1, manteniendo la hermeticidad del sistema. Con una pipeta Pasteur se depositó ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 30% hasta llenar el bulbo del reactor evitando la formación de burbujas. Terminada la adición de ácido se cerró la llave L₂. Se introdujo la trampa "U₁" en un Dewar con nitrógeno líquido. Se registró la presión inicial, y se procedió a iniciar la reacción con la adición de ácido sulfúrico, abriendo lentamente la llave L1 del reactor, una vez adicionado todo el ácido se cerró la llave L₁, se encendieron los sistemas de agitación a 273 rpm y de calentamiento a

50°C. La temperatura de reacción se mantuvo durante 10 minutos, se registró nuevamente la presión máxima alcanzada y se prolongó la reacción por 5 minutos más con agitación y con calentamiento, para asegurar la liberación de todo el CO₂ proveniente de los posibles carbonatos.



Figura 3.4. Diagrama del dispositivo para determinar carbonatos y material orgánico en muestras de suelo del desierto de Mojave.

Sin desconectar y cerrar nada, se repitió el procedimiento antes descrito para la reacción con permanganato de potasio, sumergiendo la trampa "U₂" en otro Dewar con nitrógeno líquido y la temperatura a 90°C. Terminada la reacción con permanganato de potasio y alcanzada la presión inicial, se cerraron perfectamente las llaves de las trampas "U" se desconectó del dispositivo y se espero hasta que alcanzara temperatura ambiente. Posteriormente cada uno de los gases contenidos en las trampas fueron inyectados en el equipo CG-EM para su correspondiente cuantificación. Es importante mencionar que el análisis de los gases contenidos en cada una de las trampas se llevó a cabo en condiciones isotérmicas a 35° C por 10

min, el sistema de detección fue operado de forma SIM (monitoreo selectivo de ion), monitoreando el ion 44, que es el pico base y el ion molecular del espectro de masas para el CO₂.

Es importante mencionar que a cada una de las trampas "U" utilizadas, fue necesario determinar su volumen, para ello se lavaron y se enjuagaron con agua destilada, posteriormente, fueron secadas a 100°C por 30 min en una estufa y temperadas a condiciones ambientales del laboratorio (22°C). Posteriormente se les colocaron las llaves de teflón correspondientes y se pesaron en una balanza analítica, tomando la lectura como peso de la trampa vacía (m₁). Después, se llenó totalmente la trampa con agua destilada (ρ = 0.99786 g·cm⁻³), se cerraron las llaves de teflón y ésta fue secada perfectamente por el exterior. Nuevamente se pesó y se tomó la lectura, que corresponde al reactor lleno (m₂). Conociendo la diferencia de masas (m=m₂-m₁) y la densidad (ρ) del agua utilizada, podemos saber cuál es el volumen de cada una de las trampas "U" utilizadas, mediante el uso de la ecuación 9. Obteniendo un volumen de 33.24 y 33.75 ml para la trampa 1 y 2, respectivamente. Observe el Anexo I, donde se muestran los cálculos hechos para la determinación del volumen de cada una de las trampas "U".

La cuantificación de material orgánico y carbonatos en el suelo se realizó por medio de la interpolación en una curva de calibración de estándares con concentración conocida de CO₂ en N₂, los cuales fueron preparados de la misma forma que se menciona en la sección III.3. Las composiciones de los estándares van desde 0 hasta 10.2%, y se inyectaron al sistema de análisis cada uno de los anteriores estándares a presiones de llenado de 1000 mbar.

Cada uno de los estándares inyectados genero su respectivo cromatograma, el cual posteriormente se extrajo el área correspondiente al CO₂, con lo que se construyo la curva de calibración de área en función de los µg de carbono proveniente del material orgánico y carbonatos remanentes que pudo contener la muestra de suelo irradiado (Anexo III).
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV.1 Identificación y cuantificación de productos gaseosos generados.

IV.1.1 Identificación.

La irradiación gamma de suelos análogos a Marte, como lo es el desierto de Mojave-EUA (muestra 15; 35.12°N,-118.32°W) descompone significativamente el material orgánico y los carbonatos, produciendo algunos compuestos volátiles y térmicamente estables que son susceptibles de poder ser separados e identificados por métodos acoplados de análisis como lo son la cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Compuesto		Dos	sis (N	/IGy)	
••••••	4	10	13	16	19
Oxígeno (O₂)	Х	Х	Х	Х	Х
Nitrógeno (N ₂)	Х	Х	Х	Х	Х
Monóxido de carbono (CO)	Х	Х	Х	Х	Х
Metano (CH ₄)	Х	Х	Х		
Dióxido de carbono (CO ₂)	Х	Х	Х	Х	Х
Etano (C ₂ H ₆)	Х	Х	Х		
Propano (C ₃ H ₈)	Х	Х	Х	Х	Х
Butano (C₄H₁₀)	Х	Х		Х	Х
Pentano (C₅H ₁₂)				Х	
Benceno (C ₆ H ₆)				Х	
Acetaldehído (C_2H_4O)					Х

Tabla 4.1. Productos gaseosos generados por radiación gamma del suelo del Desierto de Mojave.

La Tabla 4.1 resume los principales compuestos de descomposición de los componentes del suelo de Mojave por irradiación tipo gamma, la cual es imitada por medio de fuentes de ⁶⁰Co del irradiador Gammabin, del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, en donde se puede observar que a bajas dosis de radiación (0-13 MGy) hay una liberación importante de dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂), metano (CH₄) y etano (C₂H₆).

Sin embargo, a dosis mayores (13-19 MGy) la descomposición de material orgánico, carbonatos, y los principales compuestos gaseosos producidos a bajas dosis, producen principalmente hidrocarburos saturados, insaturados e inclusive aromáticos, como propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), pentano (C_5H_{12}), benceno (C_6H_6). Es importante mencionar que en dosis altas se produce también un compuesto orgánico oxigenado como lo es el acetaldehído (C_2H_4O) y uno nitrogenado, el benzonitrilo (C_7H_5N). La producción de oxígeno (O_2) y nitrógeno (N_2) aumenta al incrementarse la dosis de radiación de la muestra de suelo análoga al planeta Marte. El monóxido de carbono (CO) se mantiene casi constante en todo el intervalo de irradiación.

En la Figura 4.1 se puede observar los diferentes cromatogramas obtenidos de cada una de las muestras irradiadas.



Figura 4.1. Análisis cromatográfico para gases procedentes de hacer incidir diferentes dosis de radiación gamma en una muestra del desierto de Mojave, EUA.

IV.1.2 Análisis cualitativo.

Los compuestos gaseosos generados por efecto de la radiación gamma fueron analizados por el sistema acoplado CG-EM, de este análisis se pudieron identificar los compuestos gaseosos y de cierta forma se pudo monitorear su presencia en el intervalo de dosis de radiación empleada (véase tabla 4.1).El análisis cualitativo consistió en observar la evolución de los compuestos gaseosos generados, siguiendo la variación de cada compuesto en cuanto a sus respectivas áreas normalizadas de los picos cromatograficos y la dosis de radiación. El producto del análisis cualitativo se representa en la grafica de la Figura 4.2, (ver Anexo IV).



Figura 4.2. Evolución de los compuestos gaseosos por la muestra de suelo con respecto a la dosis de radiación recibida.

El grafico anterior muestra que la señal de dióxido de carbono (CO₂) va en aumento hasta dosis de 10 MGy, donde posteriormente se registra un decremento hasta las dosis más altas. En el caso de nitrógeno (N₂) y oxígeno (O₂) se observa de manera general un aumento en sus señales. El metano (CH₄) aumenta de 4 a 13 MGy y posteriormente deja de aparecer a dosis mayores. En cuanto al monóxido de carbono (CO) y el propano (C₃H₈), pareciera que no presentan cambios importantes y permanecen de manera casi constante en el intervalo de las dosis empleadas

IV.1.3 Curva de calibración de CO₂.

La cuantificación de los compuestos gaseosos generados por la radiación gamma del suelo del desierto de Mojave, un posible análogo de Marte se realizó por medio del método de estándar externo, ocupando para ello una curva de calibración de estándares de concentración conocida de CO₂ en N₂. Con el fin de verificar la identidad del estándar CO₂, se realizó la inyección de una muestra de esté gas al equipo de análisis GC-MS bajo las condiciones descritas en la sección III.2. Se obtuvo el cromatograma (a) de la Fig. 4.3, en donde se puede observar la presencia de dos picos, el primero de ellos corresponde a la mezcla gaseosa de N₂, O₂ y CO, el segundo pico corresponde a CO₂. Además se comparó el espectro de masas del pico 2 con espectros de referencia de la librería NIST y biblioteca digital Wiley 138, con lo que se verifica la identidad del dióxido de carbono.

De cada uno de los estándares de concentración conocida de CO_2 en N_2 , se obtuvo su correspondiente cromatograma del cual se calculó el área de la señal. Mediante la ecuación de gas ideal (ec. 10) se puede deducir la cantidad de moles de CO_2 que son inyectados al cromatógrafo y así se obtuvieron los microgramos (µg) de carbono de cada uno de los estándares.

$$\eta_x = \frac{P V}{RT} \qquad \dots (10)$$

Donde

- P = Presión parcial del componente x, en este caso el CO₂ [mbar]
- V = Volumen del reactor [L]

T = Temperatura [K]

- R = Constante de los gases 83.140115 [mbar·L·mol⁻¹·K⁻¹]
- Espectros de Masas de COb) Estándar (2) 8000 6000 **bu** 4000 a) Cromatograma de gas estándar 2000 500000 450000 m/z co, N₂, O₂ 400000 c) 350000 LIBRARY WILEY 138 300000 8000 250000 6000 200000 150000 4000 100000 2000 50000 2.00 3.00 5.00 6.00 4h 45 4.00 m/z Tiempo (min) d) NITS Chemistry WebBook 8000 Abundancia 600 4000 200

Figura 4.3. a) Cromatograma del estándar de una mezcla de CO₂ en N₂, obtenido bajo las mismas condiciones de análisis ya descritas, b) espectro de masas del pico 2, c) espectro de referencia de biblioteca digital Wiley 138, d) espectro de referencia de la librería NIST.

La construcción de la curva de calibración de CO_2 se realizó con las respectivas áreas de los picos de CO_2 en función de los µg de carbono (ver Anexo II), dando por consiguiente la curva de la Fig.4.4, la cual esta descrita por la ecuación (11).

$$Y = 9516.16X + 3.59x \, 10^6 \qquad \dots (11)$$

$$\mu g \text{ de Carbono} = \frac{\text{Área} - 3.59x \, 10^6}{9516.16} \qquad \dots (12)$$



Figura 4.4. Curva de calibración de CO_2 para cuantificación de gases generados por el efecto de la radiación gamma en muestras de suelo del desierto de Mojave.

El análisis de mínimos cuadrados aplicados a los datos de la curva obtenida arrojó la curva de la Figura 3.5. Claramente se puede observar que los datos presentan un coeficiente de correlación (R) mayor a 0.99 y por lo tanto la curva cumpliría con la linealidad, pero es imposible presentar afirmaciones exactas acerca de la "bondad" de una estimación del método de mínimos cuadrados. Por ello, es necesario utilizar pruebas de hipótesis, con el fin de comprobar si los resultados experimentales se ajustan o no a una línea recta y si ésta parte del origen. El tipo de prueba de hipótesis que utilizaremos para determinar si los datos presentan linealidad es de dos colas, la cual se fundamenta con los siguientes puntos.

- Sea Y = aX +b la ecuación de la línea recta obtenida por el método de mínimos cuadrados, donde Y es el área del pico del componente C, a es la pendiente, X es la cantidad en µg de carbono total y b es la ordenada al origen.
- Hipótesis nula H₀ = no existe correlación entre los microgramos de C y el área del componente C.
- 3. Nivel de error del 5%.
- 4. El criterio utilizado fue: rechazar la hipótesis nula si t_{cal} > t_{tab} y por lo tanto si existe una correlación lineal entre los microgramos de C y el área del componente C, para el valor crítico de 4 grados de libertad y nivel de significancia del 95%.
- 5. La t de student se calcula con la siguiente ecuación:

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$
...(13)

El valor calculado t de student es de 24.63, el cual es mayor que el valor situado con los parámetros anteriores en las tablas de valores críticos para la distribución t de student de dos colas (2.77). Por lo tanto se tomó la decisión de rechazar la hipótesis nula y se concluye que existe una relación lineal significativa entre el área del pico del componente C y la cantidad en microgramos de carbono.

Adicionalmente y siendo muy necesario, se realizó una prueba de hipótesis sobre la ordenada en el origen, de igual forma que la determinación de linealidad de los

datos, se utilizó una prueba de dos colas con significancia del 95% y 4 grados de libertad. La prueba de hipótesis es

$$H_0: \beta = 0$$
$$H_1: \beta \neq 0$$

El criterio para esta prueba es rechazar la hipótesis nula si $t_{cal} > t_{tab}$. Y la ecuación a utilizar es la siguiente:

$$t_{cal} = \frac{(b-\beta)}{S_e \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(X_{prom})^2}{S_{xx}}}}$$
...(14)

Donde:

- b = Ordenada al origen experimental
- S_e = Error típico de estimación
- Sxx = Suma de cuadrados de la variable independiente
- n = Numero de determinaciones
- X_{prom} = Media experimental

Se obtuvo un valor de $t_{calc} = 11.12$, el cual es lógicamente es mayor al valor reportado en tablas para los parámetros antes mencionados ($t_{tab} = 2.77$), por lo tanto se decide rechazar la hipótesis nula y con ello se deduce que la curva de calibración no puede ser ajusta a cero. Lo anterior, conlleva a que la ecuación 12 sea la utilizada en la cuantificación de los productos gaseosos generados.

El intervalo de confianza de la ordenada al origen y la pendiente fueron calculadas con las expresiones (15) y (16), respectivamente.

$$\beta = b \pm t_{\frac{\alpha}{2}} \cdot S_e \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(X_{prom})^2}{S_{xx}}} \qquad \dots (15)$$

$$\mu = m \pm t_{\frac{\alpha}{2}} \cdot S_e \sqrt{\frac{1}{S_{xx}}} \qquad \dots (16)$$

Dando como resultado los siguientes intervalos de confianza:

Pendiente (a) = $9516.1667 \pm 586.3197 \ \mu g \ de \ C.$

Ordenada (b) = $3.5977 \times 10^6 \pm 8.9559 \times 10^5$

Los valores de limite de detección y cuantificación fueron 19.7370 y 65.7902 μ g de C, respectivamente. En la Tabla 4.2 se presenta los parámetros estadísticos de la curva de dicha calibración de CO₂.

Parámetro	Valor
Pendiente (a)	9516.1667 µg de C.
Ordenada (b)	3.5977 x 10 ⁶
Factor de correlación	0.9968
No. de Datos	6
Grados de libertad	4
Intervalo de confianza de pendiente	± 586.3197 µg de C
Intervalo de confianza de ordenada al origen	± 8.9559 x 10 ⁵
Limite de detección (LD)	19.7370 µg de C.
Limite de cuantificación (LQ)	65.7902 µg de C.

Tabla 4.2. Parámetros de análisis estadísticos de los datos de la curva de calibración, para cuantificación de gases generados. Programa utilizado: Origing 8.

IV.1.4 Cuantificación.

La cuantificación de los gases generados por rayos gamma en muestras de suelo del desierto de Mojave se realizó por medio de la interpolación del área de cada compuesto en la curva de calibración revisada en el apartado anterior. Es importante mencionar que suponemos que todos los compuestos cuantificados presentan el mismo factor de respuesta bajo las mismas condiciones cromatrográficas. Por lo tanto la ecuación (12) la utilizamos como instrumento en la cuantificación de los gases generados.

Es necesario hacer una relación de pesos del compuesto generado con respecto a los microgramos de carbono provenientes de la curva de calibración, para ello, se toma del cromatograma el área del pico de cada compuesto a cuantificar, El área se introduce en la ecuación (13) para obtener los µg de carbono y así poder relacionarlo con el peso del compuesto (Ver Anexo V).

El análisis de los datos demuestra que solo pueden ser cuantificados el dióxido de carbono, el nitrógeno y el oxígeno, debido a que los gases restantes se encuentran fuera del límite de detección de la curva construida en el apartado IV.1.3. Por lo tanto los resultados de ésta cuantificación se presentan en la siguiente figura.



Cuantificación de Productos Gaseosos Generados

Figura 4.5. En este gráfico se muestra la variación de la concentración de cada compuesto generado con respecto a la dosis de radiación.

IV.2 Cuantificación de carbonatos y material orgánico en línea por determinación de CO₂.

IV.2.1 Identificación de CO₂ como producto de las reacciones oxidoreducción y acido-base.

Los métodos más utilizados en la cuantificación de material orgánico en suelos son la combustión a elevadas temperaturas y la oxidación por vía húmeda con sustancias oxidantes como el permanganato de potasio (KMnO₄) o el dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇). Desafortunadamente estas técnicas han resultado ser poco eficientes y no son aplicables en suelos cuyo contenido de material orgánico es menor al 1%, como lo son los aridisoles. Además, en estas técnicas la presencia de carbonatos en la matriz es una de las principales interferencias [*Thompson y Troeh, 1978*]. Los métodos para la cuantificación de carbonatos en suelos incluyen a la potenciometría y la cuantificación del dióxido de carbono (CO₂) liberado mediante tratamientos ácidos *[De la Rosa, comunicación personal]*. Como se mencionó anteriormente los carbonatos interfieren en la determinación del material orgánico, por lo cual fue necesario utilizar una técnica que fuera capaz de determinar ambos rubros de manera simultanea.

La técnica que se utilizó para el presente trabajo, se denomina Técnica Analítica en Línea, desarrollada por el Dr. Rafael Navarro y colaboradores. Este método es capaz de cuantificar de manera simultánea los carbonatos y el material orgánico en suelos tipo aridisol, utilizando el método acoplado de cromatografía de gasesespectrometría de masas para la determinación del CO₂ producido por la descomposición ácida de los carbonatos y la oxidación de la materia orgánica. Permite alcanzar bajos niveles de detección del orden de 20 µg de C/g de suelo y de cuantificación de 24 µg de C/g de suelo, para materia orgánica y carbonatos [*Aguilar, 2007 y Godínez, 2007*]. La técnica proporciona bajo las condiciones experimentales establecidas, recobros del 82-90% y del 75-87 % para materia orgánica y carbonatos, respetivamente, con un riesgo del 5% [*Aguilar, 2007 y Godínez, 2007*].

La determinación de carbonatos mediante la técnica analítica en línea se basa en los equilibrios ácido-base que se generan por la adición de una disolución de H_2SO_4 y la liberación de CO₂. Los equilibrios correspondientes se explican por las expresiones (17), (18) y (19). En dónde; CO_3^{2-} (ion carbonato), H⁺ (ion hidronio), HCO_3^{-} (ion bicarbonato), H_2CO_3 (ácido carbónico), H_2O (agua) y CO₂.

$$\text{CO}_3^{2^-} + \text{H}^+ \implies \text{HCO}_3^- \qquad \dots (17)$$

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3$$
 ...(18)

$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$
 ...(19)

La descomposición de la materia orgánica se lleva a cabo mediante la adición de una disolución saturada de KMnO₄ con la consecuente liberación de CO₂, la cual se puede explicar mediante el equilibrio óxido-reducción (20), donde $C_2O_4^{2^-}$ (ion oxalato, un ejemplo de materia orgánica), MnO_4^- (ion permanganato), H⁺ (ion hidronio), Mn^{2^+} (ion manganeso), H₂O (agua) y CO₂.

$$5 C_2 O_4^{2^-} + 2 MnO_4^{-} + 16 H^+ \implies 2 Mn^{2^+} + 10 CO_2 + 8 H_2O \dots (20)$$

El dióxido de carbono generado por ambas reacciones fue separado, identificado y cuantificado por medio de cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). La identificación del dióxido de carbono se llevo a acabo mediante la comparación del cromatograma de un estándar de CO₂ y los cromatogramas correspondientes a los gases generados por la oxidación y la acidificación, resaltando el hecho de que todos los análisis se realizaron bajo las mismas condiciones operativas y cromatrográficas descritas en la sección III.4.2. En la Figura 4.6 se puede observar que los tres cromatogramas presentan similares tiempos de retención del pico B, identificado anteriormente como CO₂, asegurándonos de que el gas generado por las reacciones 19 y 20) es dióxido de carbono.



Figura 4.6. Cromatograma de CO₂ proveniente de la reacción de (a) acidificación con H_2SO_4 , (b) oxidación con KMnO₄ y (c) estándar. Analizados por GC-MS con isoterma a 35°C durante 10 min utilizando el modo de monitoreo selectivo de iones (SIM, por sus siglas en ingles), siguiendo únicamente la evolución de ion 44 (m/z).

Lo anterior sustenta que en verdad tenemos dióxido de carbono en las trampas, provenientes de las reacciones de acidificación y oxidación, por lo tanto se están llevando a cabo las reacciones mencionadas.

IV.2.2 Curva de calibración.

En cuanto a la cuantificación indirecta de material orgánico y carbonatos, fue indispensable realizar la construcción de una curva de calibración de CO_2 , dicha curva puede observarse en el gráfico de la Fig. 4.7, que muestra los µg de carbono en función del área del pico del CO_2 .



Figura 4.7. Curva de calibración de estándares de dióxido de carbono en nitrógeno con trampa "U" para cuantificación de CO₂ de técnica en línea.

La curva de calibración de CO₂ (estándar externo) está formada por 6 puntos que representan a diferentes concentraciones, cada uno de los puntos corresponde al valor promedio de 3 réplicas de una misma concentración. En el Anexo III se muestran los cálculos necesarios para la construcción de la curva de calibración. Se empleó el método de mínimos cuadrados para calcular la ecuación lineal que mejor describe al conjunto de datos apareados en la curva, dando como resulta la siguiente ecuación:

$$Y = 26906.45 X + 6.41 x 10^6 \qquad \dots (21)$$

Abundancia =
$$26906.45(\mu g \text{ de carbono}) + 6.41x10^6$$
 ...(22)

$$\mu g \text{ de carbono} = \frac{Abundancia - 6.41x10^6}{26906.45} \qquad \dots (23)$$

De igual manera que en el caso del análisis estadístico para la curva de calibración de los productos gaseosos generados (sección 4.2), se realizaron pruebas de hipótesis para evaluar la correlación significativa entre los datos. Dando como resultado un valor de $t_{calc} = 53.43$, por lo que se $t_{calc} > t_{tab}(2.77)$ y con esto se demuestra que la curva de calibración de CO₂ para cuantificar carbonatos y material orgánico presenta correlación significativa entre µg de C y la señal del compuesto.

También se realizó una prueba de hipótesis sobre la ordenada al origen, con el fin de conocer si dicha recta parte desde cero. Los resultados revelan que la ecuación de la curva de calibración no puede ser ajustada a cero, puesto que el análisis de t de student demuestra que t_{cal} (14.03) > t_{tab} (2.77). En la Tabla 4.3 se muestran los parámetros correspondientes a la curva de calibración en cuestión.

Parámetro	Valor
Pendiente (a)	26906.45 µg de C.
Ordenada (b)	6.41 x 10 ⁶
Factor de correlación (R ²)	0.9993
No. de Datos	6
Grados de libertad	4
Intervalo de confianza de pendiente	± 1472.4114 µg de C
Intervalo de confianza de ordenada al origen	± 1.2654 x 10 ⁶
Limite de detección (LD)	15.1178 µg de C.
Limite de cuantificación (LQ)	50.3929 µg de C.

Tabla 4.3. Parámetros de análisis estadísticos de los datos de la curva de calibración, para cuantificación material orgánico y carbonatos. Programa utilizado: Origing 8.

IV.2.3 Cuantificación de material orgánico y carbonatos

La técnica en línea se aplicó para la determinación de carbonatos y material orgánico en suelos irradiados y no irradiados provenientes del desierto de Mojave que es considerado como análogo marciano *[Marlow, 2008 y Navarro et al., 2003].*

La cuantificación del material orgánico remanente en las muestras de suelos irradiados, se realizó mediante la extrapolación de datos en la ecuación (23), obteniéndose así los valores de la siguiente tabla.

Dosis (MGy)	µg de C/g de muestra
0	41069 ± 2300
4	21578 ± 1200
7	3934 ± 200
10	<ld< td=""></ld<>
13	2881 ±154
16	3307 ±163
19	653 ±78

Tabla 4.4. Carbono proveniente de material orgánico remanente en un gramo de suelo irradiado a diferentes dosis. Anexo VI.

<LD (Menor que el límite de detección)

Los resultados de esta cuantificación también se representan en el siguiente grafico:



Figura 4.8. Grafico donde se muestra la variación de microgramos de carbono proveniente del material orgánico remanente por cada gramo de muestra en función de la dosis de exposición a la radiación.

Se puede observar que el contenido de material orgánico decrece al aumentar la dosis de radiación desde 41069 - 653 μ g de C·g de suelo⁻¹, observe la Fig. 4.8 y

Tabla 4.4, en donde se hace notoria la rápida descomposición del material orgánico. Un punto importante es que a 10 MGy se puede apreciar que no hay presencia de material orgánico, pero el hecho es que su valor se encuentra fuera del límite de detección de la técnica empleada, lo cual indica que hay material orgánico, pero no pudo ser detectable y tampoco cuantificable para la técnica.

Con respecto a los carbonatos presentes en la muestras irradiadas y no irradiadas, estos disminuyen en mayor medida que el material orgánico al incrementarse la radiación ionizante, desde 5169 - FLD µg de C·g de suelo⁻¹, es importante mencionar que a partir de 10 MGy la determinación de carbonatos es tan baja que está por debajo del límite de detección de la técnica analítica, observe la Fig. 4.9 y Tabla 4.5 en donde se muestra dicha tendencia.



Figura 4.9. Variación de Carbono proveniente de carbonatos remanentes por cada gramo de muestra en función de la dosis de exposición a la radiación.

Es importante mencionar que se puede apreciar un ligero aumento de carbonatos en el intervalo de 10 a 13 Mgy, este ligero aumento de carbonatos en la matriz del suelo va acompañado con una disminución de CO₂ en la fase gaseosa, lo que ocasiona la posible formación de carbonatos. Lo anterior sugiere que a altas dosis de radiación es posible que se lleve a cabo la reacción inversa de la descomposición de carbonatos, a partir de dióxido de carbono (CO₂) y óxido de calcio (CaO).

Dosis (MGy)	µg de C/g de muestra
0	5169 ± 308
4	3377 ± 198
7	1675 ± 96
10	<ld< td=""></ld<>
13	1046 ± 87
16	<ld< td=""></ld<>
19	<ld< td=""></ld<>

Tabla 4.5 Carbono proveniente de carbonatosremanentes en un gramo de suelo irradiado a diferentesdosis. Anexo VII.

<LD (Menor que el límite de detección)

V.2.3 Implicaciones de la radiación gamma en la búsqueda de vida en Marte.

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





Figura 4.10. Grafico para determinación de la tasa de descomposición de los carbonatos en la zona lineal de la curva

Se calculó que la tasa de descomposición para los posibles carbonatos presentes en la superficie de Marte es de 517.44 µg de C·MGy⁻¹·g de suelo⁻¹ (vea la Fig. 4.10) considerando que las concentraciones de carbonatos en el desierto de Mojave eran similares a las que presentaba Marte cuando surgió la vida en la Tierra. Siguiendo esta lógica entonces se puede decir que los carbonatos desaparecieron de la superficie de Marte hace ya más de 3.36 mil millones de años, considerando una tasa de radiación para el planeta Marte de 0.076 Gy·año⁻¹ [Morthekai, et al., 2007].

5169
$$\mu g \ C \cdot g \ de \ suelo^{-1} \left(\frac{1 \ MGy}{452.06 \mu g \ C}\right) \left(\frac{10^6 \ Gy}{1 \ MGy}\right) \left(\frac{1 \ ano}{0.076 \ Gy}\right) = 1.31x \ 10^8 \ anos \cdot g \ de \ suelo^{-1}$$

 $(3.5 x \ 10^9 \ anos - \ 1.31 \ x \ 10^8 \ anos) = 3.36 \ x \ 10^9 \ anos = 3.36 \ mil \ millones \ de \ anos$

La búsqueda de carbonatos, es más razonable realizarla en el subsuelo Marciano, debido a que están más protegidos de la radiación ionizante de la cual es víctima el planeta rojo. Conformé aumenta la profundidad en el subsuelo disminuye la tasa de la radiación ionizante incidente *[Morthekai, et al., 2007].* A partir de la presencia de carbonatos, uno podría afirmar que, en el pasado, la atmósfera de Marte fue más densa y húmeda que en el presente. Consecutivamente la vida pudo haberse desarrollado en la superficie o quizá en el subsuelo.

El material orgánico no fue descubierto en la década de los setentas por el experimento de PI-CG-EM (pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas) de la misión espacial Vikingo [Biemann et al., 1976 y Klein, et al., 1977]. Posiblemente las causas habrían sido la dificultad de detectar aminoácidos (son destruidos al calentarse) y el tener un umbral relativamente alto para ver los productos de la descomposición de éstos). Además el Vikingo muestreó los primeros 10 cm de profundidad del suelo marciano, donde se prevé que el material orgánico se encuentra oxidado o destruido [Zent y Mckay, 1994] y se trasforma en sales de los ácidos carboxílicos, que son sustancias altamente refractarias y que seguramente no pudieron ser descompuestas en sustancias volátiles más simples en la pirólisis realizada por los Vikingos (T_{máx}=500°C), por lo que no se observó ninguna señal. Navarro-González et al., 2006 han demostrado que el experimento de PI-CG-EM realizado por el Vikingo en el suelo marciano pudo dar lugar a resultados erróneos, ya que su equipo fue calibrado en sitios totalmente diferentes a los observados en el planeta rojo. El posible material orgánico en la superficie de Marte, podría dar indicios de la existencia de vida presente o pasada en el planeta rojo. Por ello, nosotros observamos el comportamiento y evolución del material orgánico en un suelo análogo a Marte como lo es el desierto de Mojave, frente a la radiación ionizante. Obteniéndose así, una tasa de descomposición para material orgánico de 5290.06 µg de C·MGy⁻¹ g de suelo⁻¹ (vea la Fig. 4.11).



Figura 4.11. Gráfico para determinación de la tasa de descomposición del material orgánico en la zona lineal de la curva

Si suponemos que alguna vez Marte presento las mismas condiciones que tiene en la actualidad el desierto de Mojave (EUA), y la cantidad de material orgánico era parecido, podemos decir que el material orgánico tardo en desaparecer casi 106 millones de años en un gramo de muestra del suelo marciano.

41069 µg C · g de suelo⁻¹
$$\left(\frac{1 MGy}{5290.06 µg C}\right) \left(\frac{10^6 Gy}{1 MGy}\right) \left(\frac{1 a \tilde{n} o}{0.076 Gy}\right)$$

= 1.06 x 10⁸ a $\tilde{n} os$ · g de suelo⁻¹

 $(3.5 \times 10^9 \text{ años} - 1.06 \times 10^8 \text{ años}) = 3.39 \times 10^9 \text{ años} = 3.39 \text{ mil millones de años}$

Es lógico decir, que el material orgánico se descompone con mayor velocidad, comparado con los carbonatos. Y por lo tanto, la radiación cósmica (de energía similar a los rayos gamma) borró más rápidamente los rastros de material orgánico que los rastros de carbonatos en un gramo de suelo marciano.

IV.4 Perspectivas.

La técnica de pirólisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas, podría complementar, nuestro trabajo, ya que es útil para la determinación de carbonatos y material orgánico en suelos análogos a Marte, de hecho esta técnica ha sido utilizada en algunas otras misiones espaciales como la Vikingo en Marte y la Cassini-Huygens en Titán, ya que ha demostrado ser operacionalmente mucho más sencilla que los procedimientos químicos en disolución acuosa.

La búsqueda de material orgánico y carbonatos en la superficie de Marte, lo realiza reciente la misión espacial Curiosity de la NASA, con el equipo analítico SAM (análisis de muestras de Marte). Uno de sus objetivos principales es muestrear zonas donde el material orgánico e inorgánico puede ser evidencia de épocas donde la atmósfera fue capaz de permitir el desarrollo de la vida *[Cabane et al., 2004].* Aunque desgraciadamente los posibles remanentes orgánicos hayan sido ya destruidos por la fuerte radiación y los oxidantes que saturan la superficie marciana *[McKay et, al. 1998].*

V. CONCLUSIONES

◆ Se separaron, identificaron y cuantificaron los productos generados por la irradiación gamma de suelos del desierto de Mojave (EUA) por la técnica de CG-EM, observando que los principales compuestos gaseosos generados a bajas dosis (0-13 MGy) son CO₂, N₂, CH₄ y C₂H₆. Sin embargo a dosis mayores (13-19 MGy), los compuestos que predominan son hidrocarburos saturados, insaturados, aromáticos e inclusive C₂H₄O y C₇H₅N.

 El contenido de material orgánico y carbonatos en suelos decrece al aumentar la dosis de radiación desde 41069 - 653 μg de C·g de suelo⁻¹ para el material orgánico y para los carbonatos, de 5160 μg de C·g de suelo⁻¹ hasta llegar a concentraciones por debajo del limite de detección de la técnica.

 Se determinó que las tasas de descomposición del material orgánico y carbonatos en un suelo análogo a Marte como lo es el desierto de Mojave por la radiación ionizante es de 5290.06 y 517.44 μg de C·MGy⁻¹·g de suelo⁻¹, respectivamente.

Si se supone que alguna vez Marte presento las mismas condiciones que tiene en la actualidad el desierto de Mojave-EUA, y además contenía similares concentraciones de material orgánico y carbonatos, podemos decir que en los rubros mencionados desaparecieron de la superficie marciana en un intervalo de 3.36 y 3.39 mil millones de años, por efecto de la radiación ionizante. Por lo tanto, se requiere muy poco tiempo en términos geológicos para borrar el rastro de carbonatos y compuestos orgánicos, por lo que se apoye la consideración de extracción de muestras a mayores profundidades en la superficie marciana. • Se propone extender el estudio en cuestión, utilizando la técnica de análisis de PI-CG-EM, con el fin de identificar y cuantificar los compuestos que se forman en la matriz de una muestra de suelo al hacerle incidir radiación ionizante. Esta técnica podría ser comparada (en cuanto a las tasas de degradación) contra la técnica analítica en línea.

VI. REFERENCIAS.

Acuña, M. H., et al. (2001). Hot diamagnetic cavities upstream of the Martian bow shock. *Geophysics Res.*, 28, pp. 887

Aguilar, E. S. (2008). Implementación de una técnica de análisis de carbonatos, en suelos hiperáridos posibles análogos a Marte. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.

Allen, C. C., et al. (1998). Martian soil stimulant available for scientific, educational study. *EOS*, 79(405), 408-409.

Albee, A.L. (2000). MARS 2000. Annual Review of Earth And Planetary Sciences, 28, 281-304.

Amaral, Zettler, L.A., et al. (2002). Eukaryotic diversity in Spain's River of fire. *Nature*, 417, pp. 137.

Bada, J.L. et al. (2007). Debating evidence for the origin of life on Earth. *Science*, 315(5814),pp. 937.

Beegle, L.W., et al. (2007). A Concept for NASA'S Mars 2016. Astrobiology Field Laboratory. *Astrobiology*, 7(4), 545-577.

Bibring, J.P., et al. (2006). OMEGA team. Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science*, 312(5772), 400-404.

Biemann, K., et al. (1976). Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from de Chryse Planitia Region of Mars. *Science*, 194, 72-76.

Biemann, K., et al. (1977a). The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research*, 82(28), 4641-4658.

Biemann, K. (1979). The implications and limitations of the findings of the Viking Organic Analysis Experiment. *Journal of Molecular Evolution*, 14(1), 65-70.

Boynton, W.V., et al. (2009). Evidence for calcium carbonated at the Mars Phoenix landing site. Science, 325(5936), 61-64.

Brack, A. (1997). Life on Mars: a clue to life on Earth. *Chemistry & Biology*, 4(1), 9-12.

Cabane, M., et al. (2004). Did life exist on Mars? Search for organic and inorganic signatures, one of the goals for "SAM" (Sample Analysis at Mars). *Advances in Space Research*, 33(12), 2040-2245.

Carr, M. H. y Wänke, H. (1992). Earth and Mars: Water inventories as clues to accretional histories. *Icarus*, 98(1), 61-71.

Carswell, D. J. (1976). Introduction to nuclear chemistry. Amsterdam, Elsevier.

Constantino, M.T., et al. (2005). Late Mesozoic to Paleogene stratigraphy of the Salad Atacama Basin, Antofagasta, Northern Chile: Implications for the tectonic evolution of the Central Ades. *Tectonophysic*, 399, 125-154.

Economou, T. (2001). Chemical analyses of Martian soil and rocks obtained by the Pathfinder Alpha Proton X-ray spectrometer. *Radiation Physics and Chemistry*, 61(3-6), 191-197.

Ericksen, E. (1983). The Chilean nitrate deposits. Amer. Scientist, 70, 366-374.

Ewing, S. A. et al. (2006). Geochimica et Cosmochimica, 70, 5293–5322.

Farouk, E. (1985). Desert and arid lands. USA, Martinus Nijhoff Publisher. 221

Fernandez-Remolar, D.C. et al. (2005). The Rio Tinto Basin, Spain: mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(1), 149-167.

Forray, F.L., Navrotsky, A. y Drouet, C. (2004). Jarosite stability on Mars. Second Conference on Early Mars: Geologic, Hydrologic, and Climatic Evolution and the Implications for Life. 8009.

Godínez, S.K. (2008). Implementación de una técnica analítica para la determinación de material orgánico en suelos hiperáridos análogos a Marte. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.

Goldspiel, J. M. y Squyres, S.W. (1991). Ancient aqueos sedimentation on Mars. *Icarus*, 89, 392-410.

González-Toril, E. et al. (2001). Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development. *Ciminelli, V. S. T. & García, O.,* 639–650

Hecht, M.H. et al. (2009). Detection of perchlorate and soluble chemistry of Martian soil at the Phoenix Lander Site. *Science*, 325(5936), 64-67.

Holmes-Siedle A. G. and Adams L.: 2002, Handbook of Radiation Effects. *Oxford University Press*, England, ISBN 0-19-850733-X

Horowitz, N. H., Hubbard, J.S. y Hobby, G.L. (1972). The carbon-assimilation experiment: the Viking Mars lander. *Icarus*, 16(1), 147-152.

Horowitz, N. H., Hobby, G.L. y Hubbard, J.S. (1977). Viking on Mars-The carbon assimilation experiments. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4659-4662.

Hunt, C.B. and Mabey, D.R. (1996). General geology of Death Valley, California www2.nature.nps.gov/geology/usgsnps/deva/devasalt.html

Iñiguez, J. E. (2010). Detección y caracterización de material orgánica en ambientes análogos a Marte. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México.

Jarosky, D.M. (1979). Possible Oxidant sources in the atmosphere and surface of Mars. *J. Mol. Evol.*

Johnson, A., et al. (2005). IEEE International Conference on Robotics and Automation. 463–4469.

Kanavarioti, A. y Mancinelli, R.L. (1990). Could organic matter have been preserved on Mars for 3.5 billion years? *Icarus*, 84, 196-202.

Kate, I.L., et al. (2006). The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of aminoacids. *Planetary and Space Science*. 54, 296-302.

Kerr, R.A. (2004). Planetary science: Rainbow of Martian minerals paints picture of degradation. *Science*. 305(5685), 770-771.

Kieffer, H.H., Jakosky, B.M. y Snyder, C.W. (1992). The planet Mars-From antiquity to the present. *Mars*, 16(6126), 1-33.

Klein, H.P., Lederberg, J. y Rich, A. (1972). Biological experiments: the Viking Mars lander. *Icarus*, 16(1), 139-146.

Klein, H.P. (1977). The Viking biological investigation- General aspects. *Journal of Geophysical research*, 82, 4677-4680.

Kminek, G. y Bada, J.L. The effect of ionizing radiation on the preservation of aminoacids on Mars. *Earth and Planetary Science Letter*. 2006, Vol. 245, pp. 1-5.

Kounaves, S.P., et al. (2010). Soluble sulfate in the Martian soil at the Phoenix landing site. *Gephysical Research Letters*, 37, L09201.

Levin, G.A. y Straat, P.A. (1977). Recent results from the Viking labeled release experiment on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4663-4667.

Lewis, S.R. (2003). Modelling the Martian atmosphere. *Astronomy & Geophysics*, 44,p 4.6-4.14.

Marlow, J.J., Martins, Z. y Sephton, M.A. Mars on Earth: solid analogues for future Mars missions. *Astronomy and Geophysics.* 2008, vol. 49, No. 2, pp. 20-23.

Mattingly, et al. Continuing evolution of the Mars sample return. *IEEE Aerospace Conference*. 2004.

Mckay, C.P. y Sotker, C.R. (1989). The early environment and its evolution on Mars: implication for life. *Reviews of Geophysics*, 27(2), 189-214.

Mckay, C.P. (1996). The search for life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian meteorite, 273, 924-930.

Mckay, C.P. (1997). The search for life on Mars. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 27, 263-289.

Molina, P. (2005). Caracterización de suelos desérticos como posibles análogos de suelos marcianos. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.

Morse, J. W., et al., (2007). Calcium carbonate formation and dissolution. *American Chemical Society.* Chemical Reviews, page 40.

Morthekai, P., et al. (2007). Modelling of the dose-rate variations with depth in the Martian regolith using Geant43. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A., 580, 667-670.

Mukhin, L.M., et al. (1996). Experimental simulations of the photodecomposition of carbonates and sulphate on Mars .*Nature*, 379, 141-143.

Navarro-González, R., et al. (2003). Mars-like soils in the Atacama Desert, Chile, and the dry limit of microbial life. *Science*, 302(5647), 1018-1021.

Navarro-González, R., et al. (2006). The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas Chromatography-MS and their implications for the Viking results. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(44), 16089-16094.

Navarro-González, R., et al. (2009). Characterization of Organics, Microorganisms, Desert Soils, and Mars-like Solids 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(8), 703-715.

Navarro-González, R. et al. (2010). Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at mid-latitudes on Mars. *Journal Of Geophysical Research*, 115(E12010), 11.

O'Brien, K. (1975). The cosmic ray field at ground level. *The Natural Radiation Environment II.* Report CONF-720805-P1, 15-54.

Orofino, V., et al. (2000). Carbonates and coated particles on Mars. *Planetary and Space Science*, 48, 1341-1347.

Oyama, V.I., et al. (1976). The search for life on Mars: Viking 1976 gas changes as indicators of biological activity. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 7 (3), 313-333.

Paulov, A.K., Blinov, A.V., Konstantinov, A.N. (2002). Sterilization of Martian surface by cosmic radiation. *Planetary and Space Science*, 50, 669-673.

Pollack, J. B., et al. (1987). The case for wet, warm climate on early Mars. *Icarus*, 71, 203-224.

Romney, E.M., et al. (1973). Some characteristics of soil and perennial vegetation in another Mojave Desert areas of the Nevada Test Site. *UCLA*, 12, 916.

Sarrazin, P., et al. (2007). 38th LPSC Abstracts, 2147.

Schlzen-Makuch, D., et al. (2008). Testing the H_2O_2 - H_2O hypothesis for life on Mars with the TEGA instrument on the Phoenix Lander. *Astrobiology*, 8, 2, 205-214.

Smith, P.H. et al. (2008). Introduction to special section on the Phoenix Mission: Landing Site Characterization Experiments, Mission Overviews, and Expected Science. *Journal of Geophysics Research-Planets*, 113, E00A13.

Soffen, G.A. y Young, T. (1972). The Viking missions to Mars. *Icarus*, 16(1), 1-16.

Soffen, G.A. (1977). The Viking Project. *Journal of Geophysical Research*, 82(28), 3959-3970.

Sagan, C y Pollack, J. B. (1974). Differential transmission of sunlight on Mars biological implications. *Icarus*, 21, 490-495.

Squyres, S.W. y Knorr, A.H. (2005). Sedimentary rocks at Meridiani Planium: Origin, diagenesis, and implications for life on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 16(1), 1-16.

Stalport, F., et al. (2005). Search for life on Mars. Physical and Chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: part 1-calcite. *Geophysical Exploration*, 32.

Schuerger, A.C. y Clark, B. C. (2008). Viking Biology Experiments: Lessons Learned and the Role of Ecology in Future Mars Life-Detection Experiments. *Space Science Reviews*, 135, 233-243.

Thompson, L. M. y Troeh, F. R. (1978). Soils and soil fertility. *McGraw-Hill publications in the agricultural sciences*, Ed. 4^a, 516.

Titus, J.H., Nowak, R.S. y Smith, S.D. (2002). Soil resource heterogeneity in the Mojave Desert. *Journal of arid environmental*, 52, 269-292.

Uydess, I.L y Vishniac, W.V. (1976). Extreme environments: Mechanisms of Microbian adaptation. *Academic Press*, New York, 205.

Wentworth, S.J., et al. (2005). Antarctic Dry Valleys and indigenous weathering in Mars meteorites: implications for water and life on Mars. *Icarus*. 174(2), 383-395.

Zent, A.P. y Mckay, C.P. (1994). The chemical reactivity of the Martian soil and implications for future missions. *Icarus*, 108(1), 146-157.

ANEXO I

Determinación de volumen del material de vidrio.

Datos del reactor para cuantificación de gases generados.

Volumen de Reactor					
Réplica	m₁ (Vacío)[g]	m ₂ (Lleno)[g]	m₂-m₁[g]	V (ml)	
1	127.77	186.66	58.89	59.02	
2	127.78	186.69	58.91	59.04	
3	127.72	186.64	58.92	59.05	
4	127.86	186.84	58.98	59.11	
5	127.78	186.81	59.03	59.16	
6	127.86	186.73	58.87	59.00	
7	127.79	187.33	59.54	59.67	
			Prom. (V)	59.15	
			DEST.	0.24	
			CV %	0.40	

Datos de la Trampa "U" para determinación de carbonatos y material orgánico

Volumen de Trampa "U"						
Réplica	m₁ (Vacío)[g]	m ₂ (Lleno)[g]	m ₂ -m ₁ [g]	V (ml)		
1	149.57	182.62	33.05	33.12		
2	149.57	182.79	33.22	33.29		
3	149.61	182.62	33.01	33.08		
4	149.67	182.85	33.18	33.25		
5	149.57	182.75	33.18	33.25		
6	149.65	182.84	33.19	33.26		
7	149.57	182.92	33.35	33.42		
			Prom. (V)	33.24		
			DEST	0.11		

CV %

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_2 - m_1}{V}$$
$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{m_2 - m_1}{\rho}$$

 $T_{Laboratorio} = 22^{\circ}C$

 $\rho_{(H2O)} = 0.99786 \text{ gcm}^{-3} \text{ a } 22^{\circ}\text{C}$

0.34

ANEXO II

Datos y cálculos necesarios para realizar la curva de calibración del análisis cuantitativo de gases generados por el efecto de la radiación en el suelo del Desierto de Mojave.

D (mahaw)		n (mal)	(0, (z))	C (up)		Área	
P _T (mpar)	P _{CO2}	n _{co2} (mor)	CO ₂ (g)	C (μg)	А	В	С
1000	8	1,93E-05	8,48E-04	232	7,44E+06	6,81E+06	6,27E+06
1000	12	2,89E-05	1,27E-03	347	7,74E+06	6,25E+06	7,61E+06
1000	22	5,30E-05	2,33E-03	637	9,76E+06	9,88E+06	9,86E+06
1000	42	1,01E-04	4,45E-03	1216	1,51E+07	1,63E+07	1,51E+07
1000	62	1,49E-04	6,58E-03	1795	2,22E+07	2,28E+07	2,01E+07
1000	102	2,46E-04	1,08E-02	2953	3,35E+07	3,05E+07	3,05E+07

Blanco (1000 mbar N ₂)			
1	1,83E+05		
2	1,73E+05		
3	2,76E+05		
4	1,27E+05		
Promedio	1,90E+05		

Área Prom.	DEST	Error	Área Prom- Blanco
6,84E+06	5,86E+05	8,6	6,65E+06
7,20E+06	8,26E+05	11,5	7,01E+06
9,83E+06	6,59E+04	0,7	9,64E+06
1,55E+07	6,53E+05	4,2	1,53E+07
2,17E+07	1,43E+06	6,6	2,15E+07
3,15E+07	1,77E+06	5,6	3,13E+07

P_T = Presion total del reactor (mbar)

 P_{CO2} = Presion parcial de CO₂

 $n_{CO2} = P_{CO2} V/R T (mol)$

V = 0,05915 L.

T = 295,15 K.

R = 83,140115 Lmbar/Kmol

 CO_2 (g) = (44g/mol)* n_{CO2}

 $C(\mu g) = (n_{CO2}(12.01 \text{ g C}/1 \text{mol CO}_2))10^6$

Acotaciones:

Las columnas sombreadas corresponden a los datos graficados

FACULTAD DE QUÍMICA – UNAM

ANEXO III

Datos y cálculos necesarios para realizar la curva de calibración para la cuantificación de carbonatos y material orgánico en suelo irradiado del Desierto de Mojave.

D (mbar)	Б	n (mol.)	(0, (n))	C (110)		Área	
PT (IIIDal)	FC02		CO ₂ (g)	C (µg)	A	В	С
1000	8	1,08E-05	4,77E-04	130	8,05E+06	1,10E+07	9,15E+06
1000	12	1,63E-05	7,16E-04	195	1,27E+07	1,30E+07	1,36E+07
1000	22	2,98E-05	1,31E-03	358	1,63E+07	1,64E+07	1,69E+07
1000	42	5,70E-05	2,51E-03	684	2,51E+07	2,50E+07	2,53E+07
1000	62	8,41E-05	3,70E-03	1010	3,39E+07	3,42E+07	3,41E+07
1000	102	1,38E-04	6,09E-03	1661	5,55E+07	4,94E+07	4,96E+07

Blanco (1000mbar N ₂)			
1	3,63E+05		
2	5,67E+05		
3	5,73E+05		
4	4,82E+05		
5	2,63E+05		
6	2,97E+05		
Promedio	4,24E+05		

Área Prom.	DEST	Error	Área Prom- Blanco
9,40E+06	1,49E+06	15,8	8,97E+06
1,31E+07	4,76E+05	3,6	1,27E+07
1,65E+07	3,16E+05	1,9	1,61E+07
2,51E+07	1,92E+05	0,8	2,47E+07
3,40E+07	1,64E+05	0,5	3,36E+07
5,15E+07	3,45E+06	6,7	5,11E+07

P⊤= Presióı	n total del	reactor	(mbar)
-------------	-------------	---------	--------

 $n_{CO2} = P_{CO2} V/R T (mol)$

V = 0,03328 L.

T = 295,15 K.

 P_{CO2} = Presión parcial de CO_2

R = 83,140115 Lmbar/Kmol

 $CO_2(g) = (44g/mol)^*n_{CO2}$

 $C(\mu g) = (n_{CO2}(12.01 \text{ g C}/1 \text{mol CO}_2))10^6$

Acotaciones:

Las columnas sombreadas corresponden a los datos graficados

ANEXO IV

		Área						
Dosis (MGy)	Peso (g)	Dióxido de Carbono (CO ₂)	Oxígeno (O ₂)	Nitrógeno (N ₂)	Monóxido de Carbono (CO)	Metano (CH ₄)	Propano (C ₃ H ₈)	
4	30,0258	51647448	941272	6425581	1031691	996004	55160	
10	30,0521	104081987	915817	6472400	571704	1253899	36062	
13	30,429	91828778	491033	7820263	1783959	2536102	70226	
16	30,0145	21368292	15149048	44951739	889025	-	101897	
19	30,91	16190558	22589316	37756376	555423	-	46322	

Análisis cualitativo de productos gaseosos generados por la radiación ionizante

Docis	Área						
(MGy)	Etano (C ₂ H ₆)	Pentano (C ₅ H ₁₂)	Butano (C ₄ H ₁₀)	Benceno (C ₆ H ₆)	Acetaldehído (C ₂ H ₄ O)		
4	-	-	20388	-	-		
10	3298	-	17446	-	-		
13	33037	-	-	-	-		
16	-	57846	106282	25210	-		
19	-	-	42881	-	21131		

La normalización del área se lleva a cabo dividiendo el área del pico cromatográfico entre el peso de la muestra irradiada.

	Área						
Dosis (MGy)	Dióxido de Carbono (CO ₂)	Oxígeno (O ₂)	Nitrógeno (N ₂)	Monóxido de Carbono (CO)	Metano (CH ₄)	Propano (C ₃ H ₈)	
4	1720102	31349	214002	34360	33172	1837	
10	3463385	30474	215373	19024	41724	1200	
13	3017805	16137	257000	58627	83345	2308	
16	711932	504724	1497667	29620	-	3395	
19	523797	730809	1221494	17969	-	1499	

Dosis (MGy)	Área						
	Etano (C ₂ H ₆)	Pentano (C ₅ H ₁₂)	Butano (C ₄ H ₁₀)	Benceno (C ₆ H ₆)	Acetaldehído (C ₂ H ₄ O)		
4	-	-	679	-	-		
10	110	-	581	-	-		
13	1086	-	-	-	-		
16	-	1927	3541	840	-		
19	-	-	1387	-	684		
ANEXO V

	Área							
Dosis (MGy)	Dióxido de Carbono (CO ₂)	Oxígeno (O ₂)	Nitrógeno (N ₂)	Monóxido de Carbono (CO)	Metano (CH ₄)	Propano (C ₃ H ₈)		
4	51647448	941272	6425581	1031691	996004	55160		
10	104081987	915817	6472400	571704	1253899	36062		
13	91828778	491033	7820263	1783959	2536102	70226		
16	21368292	15149048	44951739	889025		101897		
19	16190558	22589316	37756376	555423		46322		

Cuantificación de productos gaseosos generados por la radiación ionizante

Dosis	Área								
(MGy)	Etano (C ₂ H ₆)	Pentano (C ₅ H ₁₂)	Butano (C₄H ₁₀)	Benceno (C ₆ H ₆)	Acetaldehído (C ₂ H ₄ O)				
4			20388						
10	3298		17446						
13	33037								
16		57846	106282	25210					
19			42881		21131				

Se supone que todos los compuestos generados tienen el mismo factor de respuesta en el cromatografo de gases, por lo que solo se utilizó la curva de calibración de CO₂. De esta curva se obtuvo la ecuación (12), en donde se obtenían los µg de carbono a partir de las áreas correspondientes de cada compuesto, y con el uso de las siguientes relaciones se encontraron las cantidades en µg, de todos los productos generados.

Ejemplo:

Dióxido de Carbono (CO₂) a 4 MGy

$$Y = 9516.16X + 3.59x \, 10^6 \qquad \dots (11)$$

$$\mu g \text{ de Carbono} = \frac{\text{Área- } 3.59x \ 10^6}{9516.16} \qquad \dots (12)$$

 $\mu g \text{ de carbono} = \frac{\text{Área} - 3.59x \ 10^6}{9516.16} = \frac{5,16x \ 10^7 - 3.59x \ 10^6}{9516.16} = 5.1x \ 10^3$

$$5.1x10^{3} \ \mu\text{g de C} \left(\frac{1 \ g \ de \ C}{10^{6} \ \mu g \ de \ C}\right) \left(\frac{1 \ mol \ de \ CO_{2}}{12 \ g \ de \ C}\right) \left(\frac{44 \ g \ de \ CO_{2}}{1 \ mol \ de \ CO_{2}}\right) \left(\frac{10^{6} \ \mu g \ de \ CO_{2}}{1 \ g \ de \ CO_{2}}\right) = 18517 \ \mu g \ de \ CO_{2}$$

	Microgramos (µg)								
Dosis (MGy)	Dióxido de Carbono (CO ₂)	Nitrógeno (N ₂)	Oxígeno (O ₂)	Monóxido de Carbono (CO)	Metano (CH ₄)	Propano (C ₃ H ₈)			
4	18517	695	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>			
10	40104	707	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>			
13	35382	1037	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>			
16	8233	10142	1190	<ld< td=""><td></td><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>		<ld< td=""></ld<>			
19	6238	8377	1990	<ld< td=""><td></td><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>		<ld< td=""></ld<>			

Dosis	Microgramos (µg)							
(MGy)	Etano (C ₂ H ₆)	Pentano (C ₅ H ₁₂)	Butano (C ₄ H ₁₀)	Benceno (C ₆ H ₆)	Acetaldehído (C ₂ H ₄ O)			
4			<ld< td=""><td></td><td></td></ld<>					
10	<ld< td=""><td></td><td><ld< td=""><td></td><td></td></ld<></td></ld<>		<ld< td=""><td></td><td></td></ld<>					
13	<ld< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td></ld<>							
16		<ld< td=""><td><ld< td=""><td><ld< td=""><td></td></ld<></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td><ld< td=""><td></td></ld<></td></ld<>	<ld< td=""><td></td></ld<>				
19			<ld< td=""><td></td><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>		<ld< td=""></ld<>			

Posteriormente se normalizan con el peso original de la muestra de suelo. Cabe mencionar que únicamente se normalizaron aquellos gases los cuales tienen concentraciones detectables.

	_	Micr	ogramos (µɑ	g)	μg/g de Muestra		
Dosis (MGy)	Peso (g)	Dióxido de Carbono (CO ₂)	Nitrógeno (N ₂)	Oxígeno (O ₂)	Dióxido de Carbono (CO ₂)	Nitrógeno (N ₂)	Oxígeno (O ₂)
4	30,0258	18517	695	<ld< td=""><td>617</td><td>23</td><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	617	23	<ld< td=""></ld<>
10	30,0521	40104	707	<ld< td=""><td>1334</td><td>24</td><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	1334	24	<ld< td=""></ld<>
13	30,429	35382	1037	<ld< td=""><td>1163</td><td>34</td><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	1163	34	<ld< td=""></ld<>
16	30,0145	8233	10142	1190	274	338	108
19	30,91	6238	8377	1990	202	271	172

ANEXO VI

Datos de liberación de dióxido de carbono (CO₂), proveniente de la reacción de oxidación del material orgánico con KMnO₄.

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1.0059	1012417021	37389	37171 ± 2000
0	2	1,0575	1181634451	43678	41302 ± 2400
	3	1,0356	1252845206	46325	44733 ± 2500
				Promedio	41069 ± 2300
				DEST	3091
				CV	8

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0854	780447083	28768	26504 ±1500
4	2	1,0068	353678493	12907	12819 ± 680
	3	1,0166	701491140	25833	25412 ± 1400
				Promedio	21578 ± 1200
				DEST	6209
				CV	29

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0153	129655915	4581	4512 ± 230
7	2	1,0115	112525398	3944	3899 ± 200
	3	1,0247	99908838	3475	3391 ± 170
				Promedio	3934 ± 200
				DEST	458
				CV	12

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0279	262890	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
10	2	1,0146	5428980	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
	3	1,0131	1838993	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
				Promedio	<ld< td=""></ld<>
				DEST	-
				CV	-

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0143	112888841	3957	3902 ± 200
13	2	1,0132	38715190	1201	1197 ± 83
	3	1,003	102776110	3582	3544 ± 180
				Promedio	2881 ± 154
				DEST	1199
				CV	42

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0129	78344927	2674	2639 ± 130
16	2	1,0102	101381308	3530	3494 ±170
	3	1,0482	109885284	3846	3789 ± 190
				Promedio	3307 ± 163
				DEST	487
				CV	15

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	А	1,0126	16822670	387	382 ± 79
19	В	1,0102	28522293	822	814 ± 78
	С	1,0279	27550074	786	764 ± 78
				Promedio	653 ± 78
				DEST	192
				CV	30

Datos de para la curva de µg de C/g de Muestra en función de la dosis aplicada en MGy.

Dosis (MGy)	Promedio µg de C/g de Muestra	DEST	CV
0	41069 ± 2300	3091	8
4	21578 ± 1200	6209	29
7	3934 ± 200	458	12
10	<ld< td=""><td>-</td><td>-</td></ld<>	-	-
13	2881 ±154	1199	42
16	3307 ±163	487	15
19	653 ±78	192	30

ANEXO VII

Datos de liberación de dióxido de carbono (CO₂), proveniente de la reacción de acidificación de carbonatos con H_2SO_4 .

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0353	28907961	836	808 ± 78
0	2	1,0353	401088709	14669	14168 ± 770
	3	1,00588	20758125	533	530 ± 78
				Promedio	5169 ± 308
				DEST	6365
				CV	123

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0854	225021044	8125	7486 ± 420
4	2	1,0068	50869048	1652	1641 ± 94
	3	1,0052	33606460	1011	1005 ± 80
				Promedio	3377 ± 198
				DEST	2916
				CV	86

Dosis (MGy)	Replica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0153	57521764	1900	1871 ± 100
7	2	1,0115	45950769	1470	1453 ± 89
	3	1,1363	58432047	1933	1702 ± 100
				Promedio	1675 ± 96
				DEST	172
				CV	10

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0279	236083	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
10	2	1,0146	118704	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
	3	1,0131	1338903	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
				Promedio	<ld< td=""></ld<>
				DEST	-
				CV	-

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0106	58003107	1917	1890 ± 100
13	2	1,0574	34610987	1048	1034 ± 80
	3	1,005	12334420	220	210 ± 81
				Promedio	1046 ± 87
				DEST	685
				CV	65

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0129	273169	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
16	2	1,0102	373462	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
	3	1,0151	384829	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
				Promedio	<ld< td=""></ld<>
				DEST	-
				CV	-

Dosis (MGy)	Réplica	Peso	Área	µg de C	µg de C/g de Muestra
	1	1,0102	166413	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
19	2	1,0279	124055	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
	3	1,016	181977	<ld< td=""><td><ld< td=""></ld<></td></ld<>	<ld< td=""></ld<>
				Promedio	<ld< td=""></ld<>
				DEST	-
				CV	-

Datos de para la curva de μ g de C/g de Muestra en función de la dosis aplicada en MGy.

Dosis (MGy)	Promedio µg de C/g de Muestra	DEST	CV
0	5169 ± 308	6365	123
4	3377 ± 198	2916	86
7	1675 ± 96	172	10
10	<ld< td=""><td>-</td><td>-</td></ld<>	-	-
13	1046 ± 87	685	65
16	<ld< td=""><td>-</td><td>-</td></ld<>	-	-
19	<ld< td=""><td>-</td><td>-</td></ld<>	-	-