

03091 5



Universidad Nacional Autónoma de México

Programa del Posgrado en Ciencias de la Tierra

Fijación de nitrógeno por relámpagos volcánicos en el Marte primitivo

TESIS

que para obtener el grado de
DOCTORA EN CIENCIAS (FÍSICA ESPACIAL)
presenta

Antígona Segura Peralta

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*A la memoria de Guadalupe Flores del Toro, Pita.
Porque tu alegría y amor siguen iluminando mi vida*

*A Pedro Antonio Molina, compañero y amante.
Por que hemos recorrido juntos este camino para
dar a luz a nuestro segundo hijo.*

La presente tesis fue realizada bajo la beca-crédito con número de registro 129919, otorgada por el Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología.

Agradecimientos

Al Instituto de Geofísica por los recursos y apoyo brindado desde la aceptación de mi tema de tesis, hasta la conclusión de este trabajo de investigación, especialmente al Dr. Oscar Campos y las Sritas. Norma Bravo, Mónica Salgado y Araceli Chamán quienes hicieron de los trámites burocráticos algo sencillo y agradable.

Al escritor Pedro Antonio Molina por la corrección de estilo de esta tesis.

Al Sr. Salvador Ham del Taller de Soplado de Vidrio del Instituto de Ciencias Nucleares, quien construyó los reactores utilizados en el trabajo experimental de la presente tesis.

Al Sr. José Rangel, Ángel Granados y Salvador Valle del Taller del Instituto de Ciencias Nucleares, por su colaboración en la construcción de dispositivos experimentales y su siempre amable trato.

Al Oficial Electricista Sr. Adrián Osuna Cedillo del Taller Eléctrico del Instituto de Ciencias Nucleares, quien realizó las instalaciones requeridas para los experimentos.

A la Sra. Rosario Villegas y los Sres. Eulogio Ruiz, José Guadalupe Valdés, Juan Castillo, Francisco Ramírez Reyes, Jorge y Roberto Ángeles y a las Sritas. Marcela Miranda, Amelia Hernández y Luz Elena Cruz por que su amabilidad hizo agradable mi estancia en el Instituto de Ciencias Nucleares.

Reconocimientos

La amistad, comprensión y consideración que otros me han tenido no creo que deba agradecerla sino corresponderla. Por ello quiero reconocer y no agradecer a quienes de alguna forma contribuyeron a la construcción de esta tesis, espero que en todos los casos haya correspondido lo que hicieron por mí.

Los Académicos

Al Dr. Rafael Navarro González por el respeto que siempre demostró para mi sensibilidad y mis ideas, por su paciencia y apertura ante cualquier reto científico.

A los Dres. Arcadio Poveda Ricalde y Miguel Ángel Herrera Andrade quienes me iniciaron en el camino de la investigación.

Al M. en C. Elías Loyola Campos con quien descubrí el maravilloso mundo de las matemáticas. por brindarme su amistad y compartir conmigo su clara e inteligente visión del mundo.

Al Dr. Christopher McKay por su colaboración y tiempo dedicado a este trabajo de investigación.

A los Dres. Jaime Urrutia, Vladimir Basiuk, Blanca Mendoza, Juan Manuel Espíndola, Dolores Maravilla, Mayo Villagrán, Alejandro Raga y Fernando Ortega por sus aportaciones al presente trabajo.

Los amigos

A Alberto Nigoche compañero desde la licenciatura, por su amistad, su lógica e inteligencia que me ayudaron a ver las cosas desde otra perspectiva.

A Octavio Valenzuela, Lorena Arias, Gabriella Picinelli Alfredo Franco y Selene Medina, mis amigos astrónomos, por las horas de alegría compartida y por su paciencia en mis momentos de tristeza.

A Juan Luis Martínez por mostrarme el mundo desde una perspectiva que jamás imaginé, a José Antonio Santiago por la música y alegrías compartidas, a Jesús Flores por su prudencia y amistad, a Román Linares por su enciclopédico y divertido conocimiento de la cultura popular mexicana, a Juan Manuel Sanpedro por sus puntuales, inteligentes y mordaces comentarios y a la dulce y alegre Janna Douda, por que todos juntos hicieron del frío Instituto de Ciencias Nucleares un lugar agradable.

A mis compañeras del laboratorio: Lilia Montoya, Delphine Nna Mvondo, Fanny Reissman, Sandra Ramírez, Itzel Pérez y José Guadalupe de la Rosa por su compañía y paciencia ante mi ignorancia

A Patricia de Luna y Susana Ortega, por la amistad que me han brindado durante todos estos años a pesar de la distancia-

A Agustín González y Oswalth Basurto por su inteligencia, ternura y paciencia para escucharme y comprenderme.

A los Sres. Salvador Rodríguez Camacho y Francisco García Méndez por las agradables pláticas, su amabilidad y sus siempre agudos e inteligentes comentarios de los que tanto aprendí

La familia

A mi padre, Ajax Segura Garrido, cuyo corazón no resistió para ver la culminación de mis esfuerzos.

A mi madre, Alicia Peralta Flores, por su respeto a mis decisiones.

A mis hermanos: Ajax, París Abraham y Casandra por soportar a su neurótica hermana.

A mi sobrinito Paris Salim cuya alegría y ternura me recuerdan que la gente nace siendo buena.

Índice

Resumen	3
Abstract	4
Prólogo	5
Introducción	9
Capítulo 1. Vulcanismo en Marte	14
1.1. Vulcanismo	14
1.1.1. Vulcanismo explosivo	14
1.2. Vulcanismo en Marte	19
1.2.1. Características del magma	23
1.2.2. Vulcanismo explosivo en Marte	26
1.2.3. Gases volcánicos del Marte primitivo	32
Capítulo 2. Relámpagos Volcánicos	37
2.1. Relámpagos volcánicos en la Tierra	37
2.1.1. Formación de relámpagos en nubes de tormenta	38
2.1.2. Características de los relámpagos volcánicos	41
2.1.3. Electrificación de las plumas volcánicas	45
2.2. Simulaciones de relámpagos volcánicos	47
2.3. Energía disponible por relámpagos volcánicos en el Marte primitivo	51
Capítulo 3. Simulación Experimental	54
3.1. Simulación experimental de los relámpagos volcánicos en el Marte primitivo	54

3.1.1. Análisis de las muestras	58
3.2. Resultados y discusión	62
Capítulo 4. Nitrógeno en Marte	66
4.1. Fijación de nitrógeno en la Tierra prebiótica	66
4.2. Nitrógeno en Marte	68
4.2.1. Fijación de nitrógeno por relámpagos volcánicos	72
4.2.2. Otras fuentes de nitrógeno fijado en el Marte primitivo	72
4.3. Importancia del ácido cianhídrico en la química prebiótica	83
4.3.1. Producción de aminoácidos a partir de HCN	86
4.3.2. Producción de purinas y pirimidinas a partir de HCN	87
4.4. Relevancia de los relámpagos volcánicos en la producción de nitrógeno fijado en el Marte primitivo	91
Conclusiones	92
Apéndice A. Moléculas Nitrogenadas para la Vida	94
Aminoácidos	94
Nucleótidos	96
Apéndice B. Los Meteoritos Marcianos	98
Petrología y geoquímica de los meteoritos marcianos	99
Origen	100
Glosario	103
Referencias	104
Artículos Publicados	113

Resumen

La evidencia geológica muestra que Marte tuvo agua, volcanes activos y una atmósfera más densa hace unos 3.5 Ga, condiciones semejantes a las que dieron lugar a la vida en la Tierra en esa misma época. Considerando esta posibilidad se simuló experimentalmente los ambientes volcánicos en el Marte primitivo con la finalidad de determinar el papel de los relámpagos formados en las plumas eruptivas en la generación de nitrógeno reactivo, compuesto indispensable para la vida. Los relámpagos volcánicos se presentan en erupciones de tipo explosivo que, de acuerdo a los modelos numéricos y las observaciones, pudieron ser muy frecuentes en Marte. La composición de los gases volcánicos se derivó de un modelo de agregación para Marte y de la tasa carbono-nitrógeno de los meteoritos marcianos. Los relámpagos volcánicos se simuló enfocando un láser infrarrojo de alta potencia en una mezcla gaseosa confinada en un reactor. Se consideraron distintos porcentajes de nitrógeno para derivar una relación entre la producción de compuestos nitrogenados y la cantidad de N_2 en la muestra. En una serie de experimentos se incluyó basalto para su ablación con láser con el fin de tener una reproducción más cercana a los ambientes volcánicos. Los productos de las simulaciones fueron analizados con un cromatógrafo de gases acoplado a un detector infrarrojo y a un espectrómetro de masas. Los compuestos resultantes son hidrocarburos y ácido cianhídrico (HCN), el único compuesto nitrogenado. El HCN es muy importante para la química prebiótica debido a que forma compuestos como aminoácidos y bases nitrogenadas. Los rendimientos energéticos de este compuesto varían de forma lineal con respecto al porcentaje de N_2 . Se produce la misma cantidad de HCN en los experimentos de ablación con láser que en aquellos donde únicamente hay gas, por lo que estos últimos reproducen fielmente los ambientes volcánicos en lo que respecta a la producción de este compuesto. Se calculó que la cantidad de energía que pudo ser liberada por relámpagos volcánicos en el Marte primitivo sería de $\sim 8 \times 10^{17} \text{ J año}^{-1}$, que producirían $\sim 10^{11} \text{ g de HCN año}^{-1}$. Las posibles fuentes endógenas y exógenas de nitrógeno reactivo fueron calculadas. Las más abundantes resultan ser las endógenas. Entre ellas los relámpagos de tormenta y volcánicos son los más relevantes. Los primeros producirían NO que al combinarse con agua y con Fe^{+3} generarían amoníaco, que junto con el HCN daría lugar a compuestos de importancia para el origen de la vida.

Abstract

Geologic evidence demonstrates that 3.5 Gyr ago the planet Mars held liquid water on its surface, active volcanoes and a denser atmosphere. These conditions are alike to those present on early Earth when life arose. Therefore the volcanic environment of early Mars was reproduced experimentally. The purpose was to determine the role of volcanic lightning in the production of reactive nitrogen, a key element for life. Volcanic lightning may have been produced during explosive eruptions that were common in Mars as is shown by numerical simulations and observational evidence. The volcanic gas composition was derived from an accretional model of Mars and the carbon-nitrogen ratio of Martian meteorites. Volcanic lightning was simulated by a hot plasma produced by focusing a high-energy infrared laser in a closed flask that contained a gas mixture. Various nitrogen ratios were considered in order to obtain a relationship between the products with nitrogen and the amount of N_2 in the sample. In order to have a closer reproduction of volcanic environments a series of experiments included basalt for its ablation. The analysis of products of the simulation was performed using a gas chromatograph coupled to an infrared detector and a quadrupole mass spectrometer. The products detected were hydrocarbons and hydrogen cyanide (HCN), the only nitrogenated compound. HCN is a key molecule for prebiotic chemistry because it forms amino acids and nitrogenated bases. Energy yields of this compound have a lineal behavior as function of the amount of N_2 . The abundance of HCN formed is similar in the experiments that include basalt ablation and in those where only the gas mixture was irradiated, so these last experiments are a good reproduction of volcanic environment. The amount of energy available in volcanic lightning is calculated to be $\sim 8 \times 10^{17} \text{ J yr}^{-1}$ that may produce about $10^{11} \text{ g yr}^{-1}$ of HCN. Endogenous and exogenous sources of reactive nitrogen were calculated. The most relevant are the endogenous ones, among which storm and volcanic lightning produced the most important quantities of nitrogen available for prebiotic synthesis. Storm lightning would generate NO which would be converted to ammonia by reacting with Fe^{+3} and water. Ammonia and HCN would react producing compounds important for life.

Prólogo

*A mi hija o hijo, porque ya pensaba
en ti desde antes de concebirte*

Las tesis de doctorado suelen leerlas muy pocas personas. En general, sólo aquellos que tienen que hacerlo. La familia y los amigos pedirán una copia (con dedicatoria, por supuesto), que guardarán en algún lugar que se escapará pronto de la memoria. Pero considere que en medio de este mar de referencias, figuras, conclusiones y experimentos lo que hay es tiempo. Tiempo de una vida: la mía (será por eso que me parece importante). Tres años y medio de doctorado, dos y medio de maestría. Es en esto donde reside el valor intrínseco de este trabajo. Afortunadamente no tengo grandes sueños, no aspiro a que mi investigación trastoque los conocimientos actuales, ni nada por el estilo. Afortunadamente, veo en cada hoja de esta tesis, tiempo de mi vida que disfruté plenamente, tiempo en el que hice lo que deseaba hacer y lo hice lo mejor que pude. Los altibajos que la vida me deparó durante estos años, están también aquí, invisibles para todos, excepto para mí.

De esos altibajos, de esa conciencia de haber vivido la vida como he querido, de escuchar a los otros (extraños, conocidos, amigos, gente querida) nació una angustia. Me esforcé por diferenciar entre aquello que las personas creen y lo que saben. Las creencias, según mi perspectiva, no se discuten. Y en esa búsqueda por desenmarañar creencia y sapiencia, me topé con lo irreductible del ser humano. Nunca he sido buena para las ciencias sociales, me cuesta trabajo generalizar, teorizar, razonar los motivos de las personas. Me preguntan frecuentemente si creo en OVNIs, que sí la cara de Marte, cosas por estilo. Yo contesto lo que sé bajo la advertencia de que no hay argumento que valga ante una creencia

Lo digo con la conciencia de que las creencias se entretajan en las vidas de las personas. Yo creo en la ciencia, en sus respuestas, y tamizo parte de mi realidad a partir de ello. Y nada me ha convencido hasta ahora de que esta visión del mundo sea más real, más valiosa o siquiera más “verdadera” que las otras. Por eso no me preocupa convencer a la gente. Pero me he preguntado ¿qué me llevó a aceptar esta explicación y no las otras? ¿Cómo verán el mundo quienes no creen lo que yo creo?.

Baluceo aquí lo que ha nacido de este esfuerzo por comprender lo que me rodea. Mi historia personal me cerró unos espacios y no otros. Yo digo que de haber nacido hace 50 años hubiera sido rumbera. Pero soy astrónoma con aspiraciones de divulgadora y a muchos les sorprende que baile muy bien. Lo que deduzco de mi historia personal, es que nos construimos unos a otros, que vamos creando las condiciones para que los seres humanos que nos continuarán y los que nos rodean tengan otras limitaciones y posibilidades. Y luego veo el mundo, tantos seres humanos limitados por el hambre, la miseria, el miedo. Puedo decir que el sistema económico que han construido y que reproducimos nos condenará a crear cada día más limitaciones. Utilizaremos los recursos energéticos que le quedan a este planeta para organizar el odio y reproducirlo. Esa es mi creencia. Otros se explicarán el mundo de otra forma. Dirán que soy pesimista y globalifóbica, que el futuro nos depara maravillas, que pisaremos Marte, que el mundo vivirá sin terroristas. Tal vez, después de todo, la aplicación de los conocimientos científicos puede hacer nuestra vida más cómoda o condenarnos a la extinción.

Me vuelco de nuevo al mundo donde vive la gente con la que trato. Este mundo donde nos esforzamos por alcanzar la felicidad y nos convencemos a nosotros mismos de que no hacemos daño a nadie y, en mi desesperanza, creo en las personas. Quiero creer que no hay maldad en sus actos, aunque me hagan daño. Otra vez habrá quienes me digan que la maldad

es intrínseca al ser humano, que de no ser por las instituciones sociales, este mundo sería un desorden. No lo sé, podría discutirlo, pero no quiero, porque es esta creencia en la bondad humana la que me sostiene y la que, sospecho, me permitirá detener en mí el odio que he aprendido para no volcarlo en otros.

Tal vez se preguntará por qué alguien con esa fe en los seres humanos es tan pesimista con respecto al futuro colectivo. Lo soy porque veo que nuestra búsqueda ciega de la felicidad reproduce un orden social lleno de sufrimiento y odio. Sé que todo esto otros lo han pensado mejor que yo, que se han dado muchas respuestas, algunas mucho mejor sustentadas y lógicas que las mías. Y es, sobre todo en esta última frase de donde nace mi convicción de lo criminal del orden social de Occidente: un grupo limitado de la sociedad, desde hace muchos años ha tenido las condiciones para cuestionar la realidad que construimos y, aún así, sigue en el camino de la violencia y el odio. Y yo, que apenas intuyo, que me esfuerzo por entender este orden social, me pregunto si al final de mi vida podré decir que no contribuí a la carnicería. Mi angustia nace de sospechar que algún acto u omisión de mi parte, por ignorancia o por descuido, limitará negativamente otras vidas humanas. Dejo testimonio de ello, para recordarme a mí misma, a cada instante, que siempre estarán los otros seres humanos. Que aún encerrándome en un cubículo a hacer ciencia mis actos influirán a otros. Espero sobre todas las cosas respetar la vida humana en el sentido más amplio y que mis propias palabras griten mi traición si no me esfuerzo cada día por hacerlo.

¿Qué hace una declaración como esta prologando una tesis científica? Me he convencido de que la ciencia no es objetiva. Como producto del trabajo de los seres humanos está llena de todas las pasiones de las que somos capaces. Aunque sé que la ciencia no es la única variable en la construcción de nuestra realidad, es innegable su capacidad para modificar el entorno, para bien o para mal. Por eso creo indispensable cuestionar lo que me rodea y mis

propios actos, porque como científica que pretendo ser, sé que participaré irremediabilmente en la construcción de nuevas posibilidades y prefiero que esa participación sea conciente, crítica, informada y sobre todo respetuosa de la sensibilidad y necesidades de otros seres humanos.

La ciencia puede llevarnos a las estrellas o contribuir a nuestra extinción, después de todo el mundo no es como es sino como lo hacemos.

Introducción

La vida, tal como la conocemos, requiere de dos tipos de macromoléculas: las proteínas y los ácidos nucleicos (Apéndice A). Las primeras tienen una función estructural y catalizadora y están conformadas por unidades llamadas aminoácidos. Los ácidos nucleicos preservan y transmiten la información que requieren los seres vivos para realizar sus procesos metabólicos. Están constituidos por bases pirimídicas y púricas (ver apéndice A) y una molécula de azúcar que, junto con el fosfato, unen a las bases a lo largo del ácido nucleico. El nitrógeno es un elemento presente tanto en los aminoácidos como en las bases por lo que es un elemento indispensable para los seres vivos y por lo tanto para el origen de la vida.

El nitrógeno se halla presente en las atmósferas de Marte y la Tierra en forma de nitrógeno molecular (N_2). Esta molécula requiere una gran cantidad de energía para disociarse ($994.5 \text{ kJ mol}^{-1}$), por lo que es muy estable en condiciones atmosféricas normales (Navarro-González *et al.*, 2000). El proceso de conversión del N_2 en moléculas reactivas como ácido cianhídrico (HCN), amoníaco (NH_3) u óxidos de nitrógeno ($NO_x = NO + NO_2$), se denomina fijación de nitrógeno (Mancinelli y McKay, 1988). Con la finalidad de entender los procesos que originaron los compuestos primordiales para la vida hace unos 3,800 millones de años en la Tierra, se ha recurrido a las simulaciones experimentales en las que se reproducen los posibles ambientes presentes en aquella época.

El primer experimento de síntesis de material orgánico a partir de moléculas inorgánicas pequeñas fue realizado por Miller en 1953. Su experimento consistió en someter a descargas eléctricas una atmósfera de metano (CH_4), amoníaco (NH_3), agua e hidrógeno molecular (H_2). Después de una semana de exposición a las descargas eléctricas, Miller

identificó algunos aminoácidos como glicina, alanina y ácido aspártico (Miller, 1953). Muchos otros experimentos se han realizado desde entonces, utilizando diversas atmósferas y fuentes de energía, a partir de los cuales se ha llegado a dos conclusiones fundamentales: (1) se requiere una atmósfera reducida (rica en compuestos con hidrógeno) para sintetizar compuestos orgánicos y (2) las descargas eléctricas resultan ser la fuente de energía más eficiente para la síntesis orgánica (Navarro González *et al.*, 1996).

El problema de la síntesis prebiótica reside en que las evidencias geológicas nos indican que la atmósfera terrestre primitiva estaba compuesta por bióxido de carbono, nitrógeno molecular y agua (Walker, 1977). En una atmósfera como esta no es posible sintetizar moléculas de importancia prebiótica, por lo que se han buscado ambientes más reducidos donde esta síntesis sea posible (Basiuk y Navarro-González, 1996). Las nubes de cenizas y gas producidas en estas erupciones pueden describirse como gigantescos y poderosos reactores químicos naturales que tienen rangos muy amplios de temperaturas, presiones, descargas eléctricas y ondas de choque. Una de las características más importantes de estas nubes es la remoción rápida de los productos químicos de la esfera de reacción, conforme la nube se aleja del volcán (Basiuk y Navarro-González, 1996). El primer experimento reportado en el que se reprodujeron las condiciones de una nube volcánica fue realizado por Laventriev y colaboradores (1984). Estos autores obtuvieron aminoácidos, purinas y pirimidinas, a partir de una atmósfera de H₂O, CO₂, N₂ y NH₃ sometida a descargas eléctricas, en presencia de lava volcánica pulverizada como catalizador. Posteriormente Navarro-González *et al.* (1998, 2000) demostraron que los relámpagos volcánicos fueron la fuente más importante de nitrógeno fijado en la Tierra primitiva.

Aún no sabemos con exactitud cómo se originaron los primeros organismos en la Tierra que, según los registros fósiles, surgieron hace unos 3.800 millones de años. Lo que se

sabe es que en esta época nuestro planeta tenía una atmósfera de al menos un bar de presión, compuesta por bióxido de carbono y nitrógeno molecular, mientras que la superficie estaba cubierta por agua líquida y una gran actividad volcánica. Numerosas fuentes de energía estaban disponibles para la generación de moléculas precursoras de la vida como los relámpagos, los elementos radiogénicos, la luz ultravioleta y los rayos cósmicos. Otra característica de esta época es la gran cantidad de objetos que impactaron a la Tierra y que aportaron material orgánico y agua. Fue en este ambiente donde surgió la vida y comenzó a evolucionar. Un ambiente semejante pudo existir en Marte aunque actualmente las diferencias entre los dos planetas son muy grandes, como puede apreciarse en la Tabla 0.1.}

Tabla 0.1. Características de la Tierra y Marte.

	Marte	Tierra
Masa (kg)	6.4×10^{23}	5.98×10^{24}
Radio (km)	3 307	6 323
Densidad promedio (g cm^{-3})	3.9	5.5
Distancia media al Sol (UA [*])	1.52	1
Periodo de rotación	24 hr 37 m 22 s	23 hr 56 m 4 s
Periodo orbital (días)	687	365.26
Temperatura superficial promedio (°C)	-60	15
Presión atmosférica (bar)	0.001	1
Composición atmosférica (%):		
Bióxido de carbono (CO ₂)	95.3	0.03
Nitrógeno (N ₂)	2.7	78.08
Argón (Ar)	1.6	0.93
Oxígeno (O ₂)	0.13	20.95
Agua (H ₂ O)	3×10^{-4}	>1

* UA (Unidad Astronómica) = 150 millones de kilómetros.

La exploración y el análisis de la superficie de Marte mostraron paisajes rocosos, arenosos y secos en los que la vida no sobreviviría. Sin embargo, las formaciones geológicas indican que el Marte primitivo (entre los 4 y 3.5 mil millones de años) tuvo agua líquida en su superficie, una atmósfera mucho más densa y una intensa actividad volcánica (p. ej. McKay y Stoker, 1989). En la Fig. 0.1 se comparan las condiciones que prevalecieron en la Tierra y en Marte durante su historia geológica. La semejanza de ambos planetas durante sus etapas tempranas es un indicativo de que la vida pudo haberse desarrollado también en Marte.

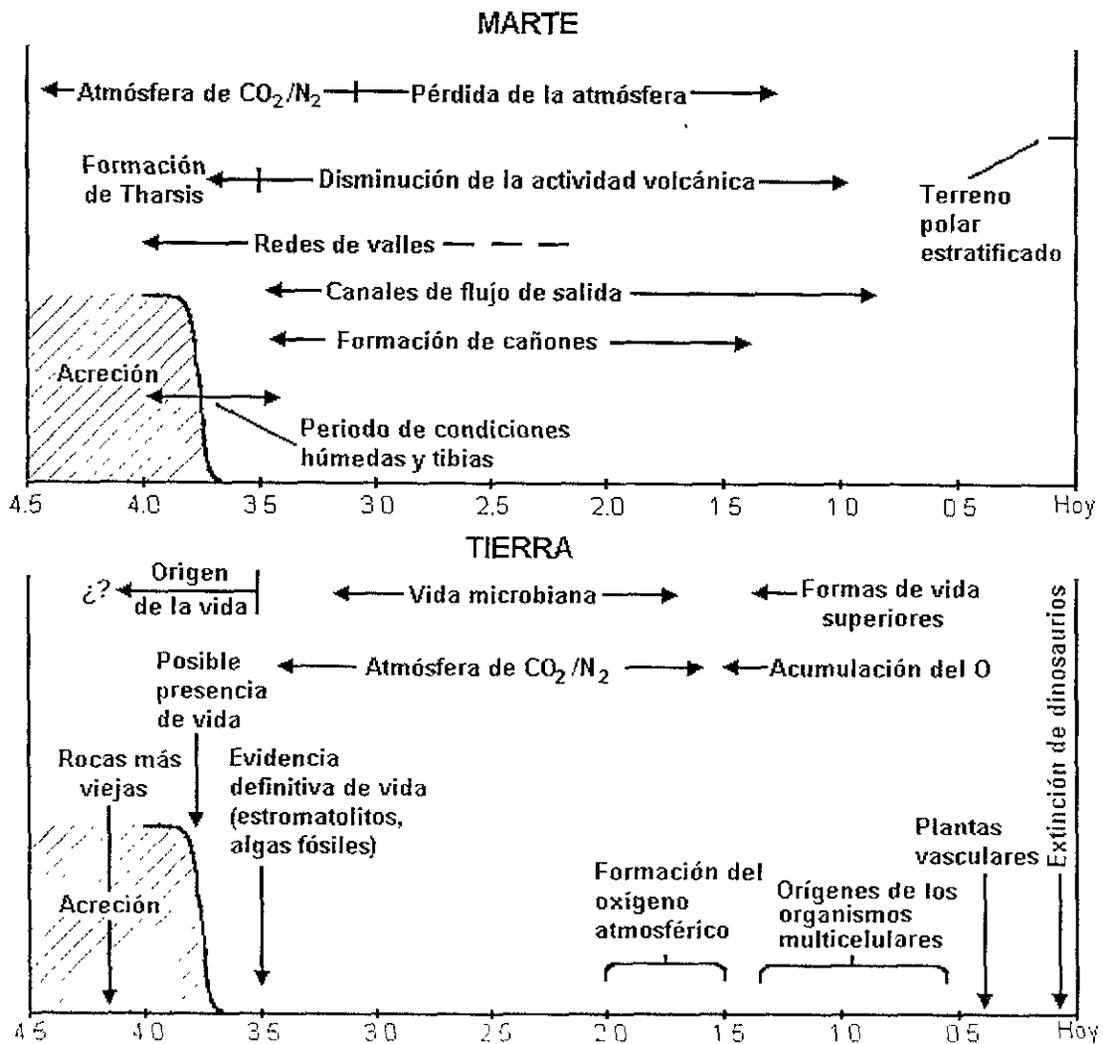


Figura 0.1 Eventos más importantes en la historia de la Tierra y Marte. El periodo de las condiciones superficiales húmedas en Marte pudo corresponder al tiempo durante el cual surgió la vida en la Tierra (McKay y Stoker, 1989)

En esta investigación se explora, a partir de simulaciones experimentales, la relevancia que pudieron tener los relámpagos volcánicos en la generación de compuestos nitrogenados de importancia prebiótica en el Marte primitivo.

En el Capítulo 1 se describe el tipo de actividad volcánica en la que se presentan relámpagos. De manera general se expone el conocimiento actual sobre el vulcanismo en Marte, los modelos numéricos y las evidencias geológicas que indican la presencia de erupciones explosivas en este planeta. Finalmente se presenta el modelo del que se derivan los posibles gases volcánicos marcianos.

Los relámpagos volcánicos son analizados en el Capítulo 2. Se presentan los parámetros medidos en plumas volcánicas terrestres y el cálculo realizado para la cantidad de energía disponible en relámpagos volcánicos en el Marte primitivo.

En el capítulo 3 se describen los experimentos para simular los ambientes volcánicos durante la etapa primitiva de Marte. Se presentan las técnicas utilizadas para el análisis de los productos y los resultados obtenidos.

Finalmente, en el capítulo 4 se describen los procesos de fijación de nitrógeno, así como el posible inventario original de nitrógeno en Marte. También se presentan los resultados de los cálculos para la cantidad de nitrógeno fijado que pudieron aportar fuentes exógenas y endógenas al Marte primitivo.

Debido al carácter multidisciplinario de esta investigación se han incluido dos apéndices y un glosario en los que se complementa la información sobre las moléculas básicas para la vida, los meteoritos marcianos y se definen los términos que se encuentran en *itálicas* en el texto, a fin de hacer comprensible todo el contenido a los diversos especialistas que pudieran interesarse en el tema.

Capítulo 1. Vulcanismo en Marte

1.1. Vulcanismo

El vulcanismo es una manifestación superficial de los fenómenos térmicos en el interior de los planetas. Evidencias de actividad volcánica han sido encontradas en todos los planetas terrestres y la Luna (Mursky, 1996), pero —como es de esperarse— la actividad volcánica mejor estudiada es la terrestre. El tipo de vulcanismo depende de los siguientes factores: (1) temperatura, composición y fluidez del material fundido (magma); (2) el contenido de volátiles en el magma en el momento de la erupción; y (3) la geometría del conducto volcánico (Mursky, 1996).

La actividad volcánica terrestre es muy variada, por lo que se han derivado varias clasificaciones. Para la finalidad del presente trabajo es importante describir el estilo eruptivo explosivo.

1.1.1. Vulcanismo explosivo

La generación de plumas volcánicas es una de las características del vulcanismo explosivo. Una pluma volcánica es la mezcla turbulenta de partículas volcánicas calientes, gases provenientes del magma, agua y los gases atmosféricos que son incorporados durante el proceso eruptivo (Sparks *et al.*, 1997). Estas nubes exhiben actividad eléctrica, la cual será analizada en el siguiente capítulo.

El vulcanismo explosivo es causado por (1) la liberación de los gases volcánicos disueltos en el magma a alta presión, (2) la interacción del magma con agua o (3) la combinación de ambas (Sparks *et al.*, 1997). La fuerza principal que lo produce es el extraordinario cambio que ocurre en el volumen del componente volátil, desde que es disuelto

en el magma en lo profundo, hasta su liberación en la superficie como fase gaseosa separada. La Figura 1.1 muestra esquemáticamente la sección recta de un volcán en el momento en que se está produciendo una erupción explosiva debido al degasamiento de volátiles. Antes de la erupción, el magma asciende por efecto de las fuerzas de flotación a través de la corteza y, por lo común, se acumula en cámaras de magma a profundidades de 3 a 30 km debajo de las áreas volcánicas. Dentro de estas cámaras los componentes volátiles pueden estar disueltos en el magma o en forma de burbujas cuando el magma está saturado de volátiles. Las tres regiones de la *exsolución* del gas pueden identificarse en la Fig 1.1. El nivel de saturación es la profundidad a la cual el magma está saturado con uno de sus componentes volátiles y depende de la profundidad de la cámara y del contenido de volátiles. Como la presión en la cámara va disminuyendo durante la erupción, el nivel de saturación puede moverse del conducto hacia la cámara. El crecimiento de las burbujas ocurre debido a una combinación de transferencia de masa de los componentes volátiles y la despresurización del magma (Sparks *et al.*, 1997).

En la región más baja, la mezcla de material fundido, cristales y burbujas de gases, asciende lentamente hacia la superficie dentro de un conducto relativamente delgado. Cerca de la superficie el volumen de las burbujas comienza a aumentar en una región de crecimiento acelerado de burbujas. En la región de fragmentación, el magma con burbujas se transforma en una mezcla acelerada de magma fragmentado y gas. La expansión repentina de la fase gaseosa arriba de la región de fragmentación acelera la mezcla a través de lo que resta del conducto y fuera de la abertura a altas velocidades y bajo condiciones turbulentas (Sparks *et al.*, 1997).

Durante algunas erupciones la geometría del conducto y de la abertura puede ser tal que la mezcla eruptiva alcanza velocidades sónicas, saliendo a presiones mayores que la atmosférica. Soluciones numéricas para este caso muestran que, para la Tierra, un contenido

de agua del 1-5% en peso resultará en velocidades de $100-500 \text{ m s}^{-1}$, respectivamente para tasas de descarga de 10^6 kg s^{-1} (Sparks *et al.*, 1997).

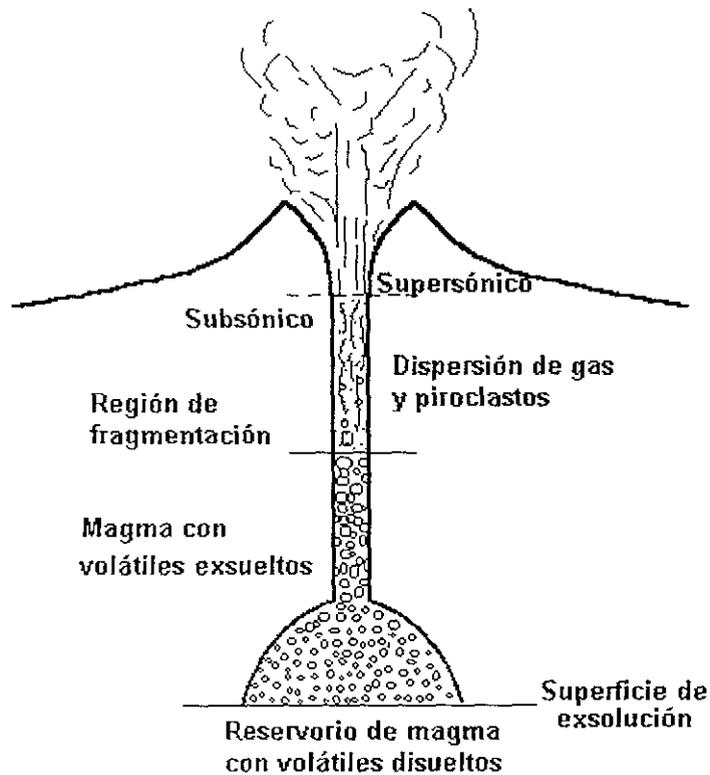


Figura 1.1. Esquema de la sección recta de un volcán en el que se desarrolla una erupción explosiva. Conforme el magma sube a la superficie se forman las burbujas de gas debido a la liberación de los volátiles disueltos. Cerca de la superficie, la explosión de las burbujas genera dispersión de *piroclastos* y gas que es lanzado por la abertura a altas velocidades (Sparks *et al.* 1997).

Otro mecanismo de generación de erupciones explosivas es la interacción del magma con agua subterránea, de un lago o del mar. Debido a que los magmas poseen una gran cantidad de energía, cuando éste interactúa con agua cerca de o en la superficie del planeta, la rápida conversión del agua en vapor puede ocurrir de forma explosiva. Este tipo de vulcanismo es conocido como hidrovulcanismo. Las condiciones por las cuales se genera actividad explosiva a partir de la interacción de magma y agua es compleja y aún no se

entiende bien. En este caso, la generación de una erupción explosiva depende de muchos factores como la razón entre las masas de agua y magma, la interacción dinámica entre ambas y la medida en que esta interacción está confinada por la geometría (Sparks *et al.*, 1997).

Las erupciones pueden ser diferenciadas a partir del índice de explosividad volcánica (IEV). Las características de cada índice se describen en la Tabla 1.1. Las erupciones en las que se han observado relámpagos volcánicos son de tipo pliniano e hidromagmático.

Tabla 1.1. Índice de explosividad de las erupciones volcánicas (tomado de Ollier, 1988).

IEV	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Descripción	No explosiva	Pequeña	Moderada	Moderada	Grande				Muy grande
Volumen eyectado (m ³)	<10 ⁴	10 ⁴ -10 ⁶	10 ⁶ -10 ⁷	10 ⁷ -10 ⁸	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ¹⁰ -10 ¹¹	10 ¹¹ -10 ¹²	>10 ¹²
Altura de la columna (km) ^a	<0.1	0.1-1	1-5	3-15	10-25	>25			
Clasificación		---Estromboliana---		----- Pliniana -----			----- Ultra-pliniana -----		
		----- Hawatana -----		----- Vulcaniana -----					
Duración (horas de explosión continua)			<1					>12	
				----- 1-6 -----					
				----- 6-12 -----					
Inyección a la troposfera	Despreciable	Menor	Moderada	Substancial					
Inyección a la estratosfera	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Possible	Definitiva		Significativa		
Erupciones registradas ^b	443	361	3108	720	131	35	16	1	0

^a Para IEV de 0 a 2 la altura es sobre el cráter; para IEV de 3 a 8, es con respecto al nivel del mar.

^b Según el catálogo de volcanes activos de 1981.

Una erupción pliniana genera plumas de gran altitud que suelen alcanzar la estratosfera. El término pliniano fue originalmente usado para referirse a la gran erupción del Vesubio ocurrida en el año 79 d. C. que fue observada y narrada por Plinio el Joven. La

duración observada de erupciones plinianas para volcanes basálticos va desde una hora (Hekla, 1947) hasta 8.5 horas (Askja, 1875), pero las erupciones plinianas que dan lugar a la formación de calderas pueden durar mucho más; la del Vesubio (79 d. C.) probablemente tardó unas 24 hrs mientras que la del Krakatoa (1883) y Santorini (1500 a. C.) duraron semanas o meses (Williams y McBirney, 1979).

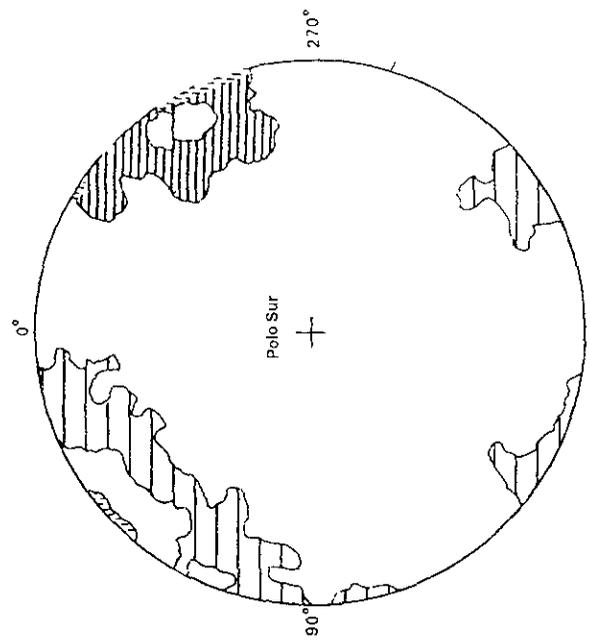
Pueden distinguirse dos tipos de erupciones hidromagmáticas, las que involucran la salida de magma juvenil y agua exterior calentada explosivamente son llamadas freatomagmáticas mientras que las erupciones donde la eyección incluye sólo fragmentos de roca preexistente y vapor se denominan freáticas. Las erupciones freatomagmáticas poseen características definidas que incluyen una actividad explosiva intensa, la producción de *tefra* finamente fragmentado y la formación de *oleadas basales húmedas*. El nacimiento de la isla Surtsey es un típico ejemplo de este tipo de actividad, en la cual la entrada de agua a la abertura volcánica, durante el ascenso de la isla dio lugar a una intensa actividad explosiva en varios pulsos (Sparks *et al* , 1997).

Las erupciones freáticas indican la existencia de un vigoroso sistema de circulación hidrotermal en lo profundo y pueden presentarse cuando la presión de vapor de los fluidos geotérmicos excede la presión hidrostática para una temperatura dada. Las erupciones se presentan en lugares donde hay una capa de rocas relativamente impermeable que impide el ascenso de fluidos geotérmicos a la superficie. Dos erupciones freáticas notables fueron la del volcán la Soufrière en 1976 y las erupciones precursoras del Monte Santa Helena en marzo de 1980 (Sparks *et al* , 1997).

1.2. Vulcanismo en Marte

La mayor parte del conocimiento que se tiene de la vulcanología física de Marte proviene del análisis de la morfología derivada de las imágenes del Mariner 9 (Carr, 1973) y el orbitador Vikingo (Mouginis-Mark *et al.*, 1992); más recientemente, el Mars Global Surveyor (MGS) ha confirmado y ampliado nuestro conocimiento de las regiones volcánicas marcianas. Las morfologías de los volcanes en Marte tienen, en general, fuertes analogías con las formas volcánicas en la Tierra y pueden ser descritas utilizando la terminología terrestre. Para Marte, la clasificación es esencialmente dual: volcanes centrales y planicies volcánicas (Greeley y Spudis, 1981). Tal como lo indican estos términos, los volcanes centrales involucran a las aberturas tipo fuente puntual alrededor de las cuales se acumulan los materiales volcánicos para formar domos, escudos y otras construcciones. Las planicies volcánicas son unidades relativamente planas con o sin frentes de flujo y con otras características que indican un origen volcánico (Greeley y Spudis, 1981). El vulcanismo en Marte estuvo presente por un largo periodo, en la Tabla 1.2 se muestran los flujos volcánicos emitidos durante la historia del planeta, de acuerdo con de las observaciones. Los modelos térmicos para Marte también indican que una gran cantidad de magma fue expulsada hacia la superficie del planeta, especialmente durante su etapa temprana (Schubert *et al.*, 1992).

Las superficies volcánicas cubren más de la mitad de la superficie del planeta (Mouginis-Mark *et al.*, 1992). Las provincias volcánicas identificadas a partir de la observación de la superficie de Marte por los orbitadores del proyecto Vikingo se muestran en la Figura 1.2.



- PLANICIES VOLCÁNICAS**
- Flujos Simples
 - Hesperiano superior
 - Hesperiano inferior
 - Planicies tipo plateau
 - Flujos complejos
 - Época de Tharsis
 - Epoca de Elysium
 - Flujos no diferenciados
 - Planicies del norte
- VOLCANES CENTRALES**
- Escudos
 - Domos
 - Alba Patera
 - Terreno craterado alto
 - Cuestionable
 - ¿Materiales volcánicos?

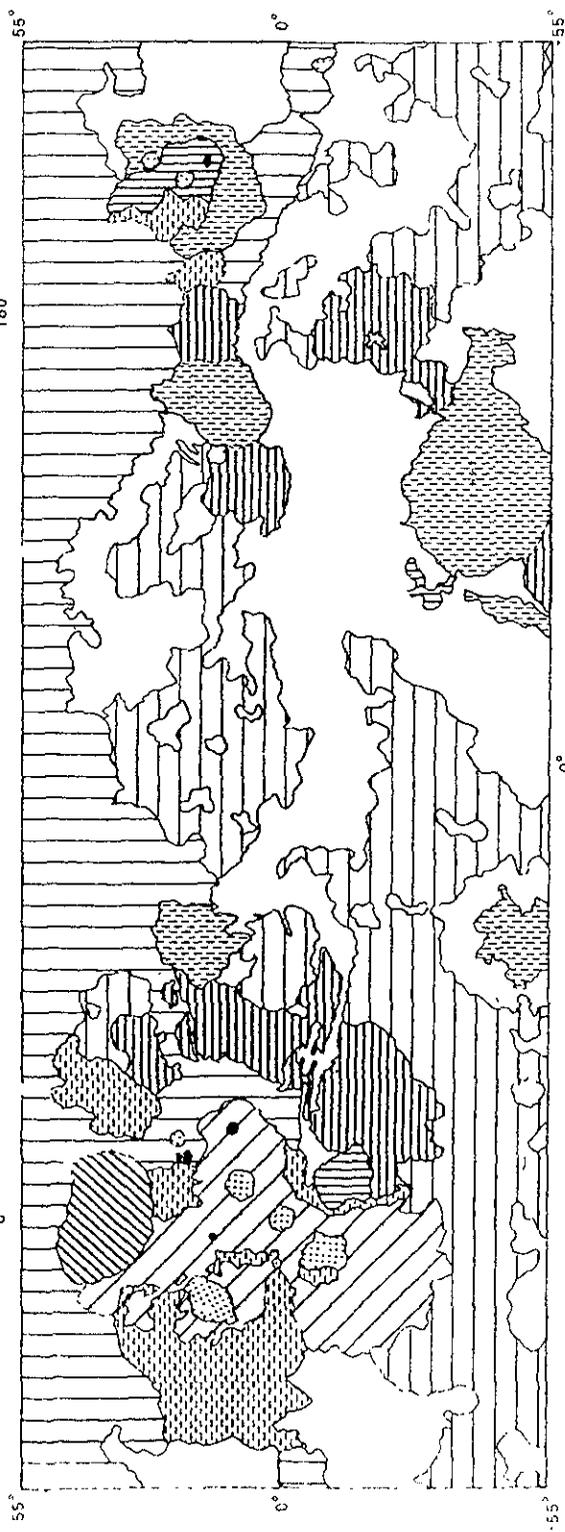
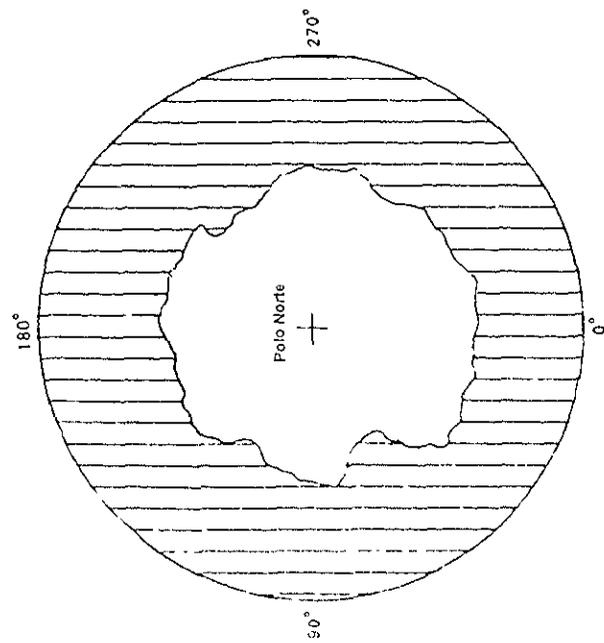


Figura 1.2. Mapa fotogeológico de las unidades volcánicas en Marte por tipo morfológico. Como en las regiones volcánicas terrestres, más de un tipo de rasgos volcánicos pueden presentarse en las unidades mapeadas en Marte; las categorías mostradas aquí están basadas en las características más destacadas de cada región (Greeley y Spudis, 1981).

Tabla 1.2. Materiales volcánicos emanados en función del tiempo, según las observaciones de la superficie de Marte.

Era	Materiales volcánicos (10^6 km^3) ^a	Rango de edad absoluta (Ga)		
		H-T ^b	N-W ^b	H-N ^c
Amazoniano Tardío	5.3	0.25-0.00	0.70-0.00	(1.4-2.1)-(0.3-0.6)
Amazoniano medio	20.78	0.70-0.25	2.50-0.70	(2.9-3.3)-(1.4-3.3)
Amazoniano temprano	33.87	1.80-0.70	3.55-2.50	
Hesperiano tardío	48.81	3.50-3.10	3.70-3.55	(3.5-3.7)-(2.9-2.3)
Hesperiano temprano	71.61	3.85-3.50	3.80-3.70	
Noachiano tardío	21.03	3.92-3.85	4.30-3.80	
Noachiano medio	0.28	4.92-3.85	4.50-4.30	(3.5-3.7) ^d
Noachiano temprano	¿?	4.60-4.92	4.60-4.50	

^a Datos de Mouginiis-Mark *et al.* (1992).

^b H-T = Hartmann-Tanaka; N-W = Neukum-Wise. Datos de Tanaka *et al.* (1992).

^c H-N = Hartmann-Neukum. Datos de Hartmann y Neukum, 2001.

^d Final de la era.

Las mediciones de cráteres más recientes, obtenidas a partir de las observaciones del MGS, indican que las tasas de recubrimiento de la superficie debidas a vulcanismo, procesos fluviales, glaciales y craterismo fueron mucho más grandes durante el Noachiano y el Hesperiano, alrededor de los 3 Ga (Hartmann y Neukum, 2001). Por lo que los periodos de mayor interés para el posible origen de la vida en Marte son el Noachiano y una parte del Hesperiano. Los productos volcánicos del Noachiano se encuentran subestimados por las observaciones debido a que han sido modificados por impactos, vulcanismo más reciente e intemperismo (Solomon *et al.*, 2001). Los modelos térmicos para Marte nos indican que el vulcanismo decreció de manera exponencial a partir de la formación del planeta, hasta épocas muy recientes (Schubert *et al.*, 1992). En la Figura 1.3 se presentan el flujo volcánico derivado de este modelo y los datos inducidos de las observaciones (promedios y dispersiones

obtenidos de los valores presentados en la Tabla 1.2). Los análisis de las observaciones y mediciones de la sonda MGS también indican que la edad de las tierras bajas del norte resultan ser casi tan viejas como la zona sur (Frey *et al.*, 2001; Solomon *et al.*, 2001). Aunque aún no se reportan nuevos resultados de los productos volcánicos producidos por época los primeros cálculos apuntan a que estos han sido subestimados por un orden de magnitud (McEwen *et al.*, 1999). En particular se ha calculado que la formación de Tharsis, la región volcánica más prominente de Marte, se formó principalmente durante el Noachiano (Jakosky y Phillips, 2001; Solomon, *et al.*, 2001).

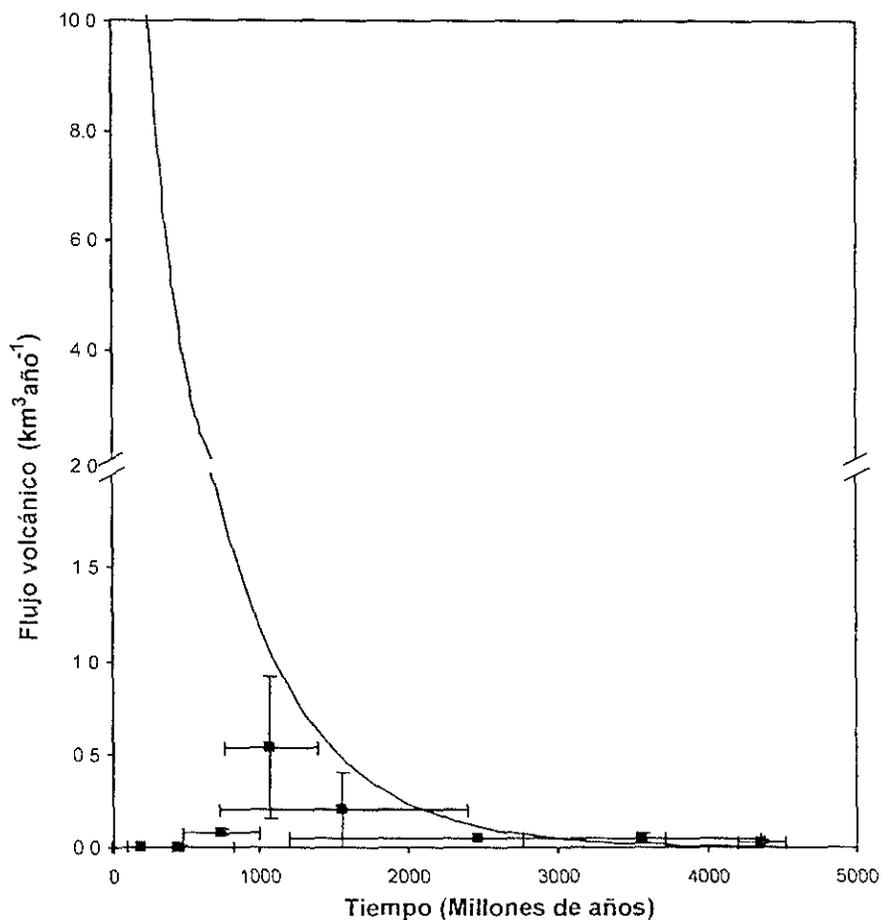


Figura 1.3 Flujo volcánico para Marte en función del tiempo. La línea continua es la predicción del modelo térmico desarrollado por Schubert y colaboradores (1992) con un parámetro de fraccionación de la corteza $\chi = 0.0025$. Los cuadrados son el promedio para los dos cálculos de flujo volcánico derivados a partir de las observaciones (Mouginis-Mark *et al.*, 1992).

1.2.1. Características del magma

La morfología de los flujos de lava, derivada de los estudios fotogeológicos permite estimar la química de las rocas y los mecanismos de erupción a partir de considerar las propiedades reológicas de las lavas (Greeley y Spudis, 1981). Este tipo de estudios supone que los parámetros químicos y físicos que controlan la morfología de los flujos de lava están bien entendidos. Sin embargo, puesto que el emplazamiento de las lavas depende de la rugosidad de la superficie previa al flujo y del porcentaje de sólidos que entran a él durante su desplazamiento y ambos parámetros son desconocidos para Marte, esta técnica no es suficiente para determinar las propiedades de los magmas marcianos. Prueba de ello es que los modelos aplicados predicen composiciones que van desde *ultrabásica* hasta *andesítica* (McSween, 1994).

Los nuevos resultados aportados por el espectrómetro de emisión térmica (TES, por sus siglas en inglés) del MGS han permitido caracterizar con mayor precisión la composición de la superficie marciana. El espectro característico de una variedad de rocas volcánicas terrestres fue medido para determinar la posibilidad de diferenciar las superficies de composición andesítica de las de composición *basáltica* en el rango espectral medido por el TES (Wyatt *et al.*, 2000). Estos autores concluyeron que, a pesar de la variedad de composiciones y texturas posibles, si es factible distinguir ambas composiciones con información espectral. Por otro lado, se han encontrado zonas de absorción características en el espectro electromagnético para las regiones marcianas de bajo albedo (Bandfield *et al.*, 1999, 2000). Estas indican la presencia de una dicotomía global de materiales basálticos y andesíticos (Bandfield *et al.*, 1999, 2000; Christensen *et al.*, 2001). Las superficies basálticas están compuestas principalmente por *plagioclasa* y *clinopiroxeno* con algo de olivino [(Mg,Fe)₂SiO₄] y están confinadas a la región alta del sur, que resulta ser la más vieja del

planeta. Por su parte, las tierras bajas del norte están dominadas por superficies andesíticas compuestas principalmente por plagioclasa y vidrio volcánico (Bandfield *et al.*, 2000; Christensen *et al.*, 2001). Estos resultados avalan los modelos numéricos (Wilson y Head, 1994) que han predicho una gran variedad de estilos eruptivos para Marte.

Otro enfoque es considerar que la composición de los magmas sería semejante a la del manto de Marte, la que ha sido inferida a partir de modelos de formación del planeta y de los meteoritos SNC (Apéndice B). La Tabla 1.3 resume los resultados obtenidos por diversos autores, en la columna etiquetada con el 7 se encuentra la composición de la Tierra para su comparación. Los modelos de los que se derivan las composiciones en las columnas etiquetadas de 1 a 5 están limitados principalmente por el momento de inercia del planeta, el cual se obtiene al suponer que la distribución de masa del planeta es homogénea con respecto a un eje ecuatorial a través de Tharsis (Longhi *et al.*, 1992). Una aproximación independiente de este parámetro es considerar las composiciones de los meteoritos SNC basálticos (Apéndice B). Para ello, Longhi *et al.* (1992) estimaron las abundancias absolutas de algunos elementos clave, para luego hacer uso de algunas relaciones medidas entre elementos y calcular el resto. Esta aproximación indica que el mineral que dominaría el manto superior sería el olivino $[(Mg, Fe)_2SiO_4]$.

Las propiedades físicas de los magmas marcianos han sido restringidas a partir del análisis de los meteoritos marcianos. En la Fig. 1.4 se resume el resultado de los análisis de los meteoritos SNC para la densidad y viscosidad de los magmas marcianos, incluyendo el efecto que produciría el agua disuelta hasta en un 1.5% en peso. Los magmas padres de los meteoritos SNC son generalmente más densos que los basaltos terrestres como resultado de su alto contenido de hierro.

Tabla 1.3. Composición del manto y corteza de Marte, para diversos modelos (Longhi *et al.*, 1992). Se reportan los porcentajes, excepto donde se indica.

Compuesto	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	36.8	40.0	43.9	41.6	39.4	44.4	45.1
TiO ₂	0.2	0.1	0.16	0.3	0.6	0.1	0.2
Al ₂ O ₃	3.1	3.1	3.2	6.4	3.1	3.0	4.0
Cr ₂ O ₃	0.4	0.6	—	0.6	—	0.8	0.5
MgO	29.9	27.4	31.2	29.8	32.7	30.2	38.3
FeO	26.8	24.3	16.7	15.8	20.8	17.9	7.8
MnO	0.1	0.2	—	0.15	—	0.5	0.1
CaO	2.4	2.5	3.0	5.2	2.7	2.4	3.5
Na ₂ O	0.2	0.8	1.4	0.1	0.5	0.5	0.3
H ₂ O	—	0.9	0.44	0.001	—	—	—
K (ppm)	218	573	119	59	110	305	260

1: 30% condrita CI Orgueil + 70% componente de alta temperatura.

2: Mezcla de meteoritos condriticos.

3: Modificado del equilibrio de condensación.

4: Modelo del meteorito de cuatro componentes (U, Fe, K, Ti).

5: Pirolita + FeO.

6: Modelo SNC.

7: Manto + corteza terrestre.

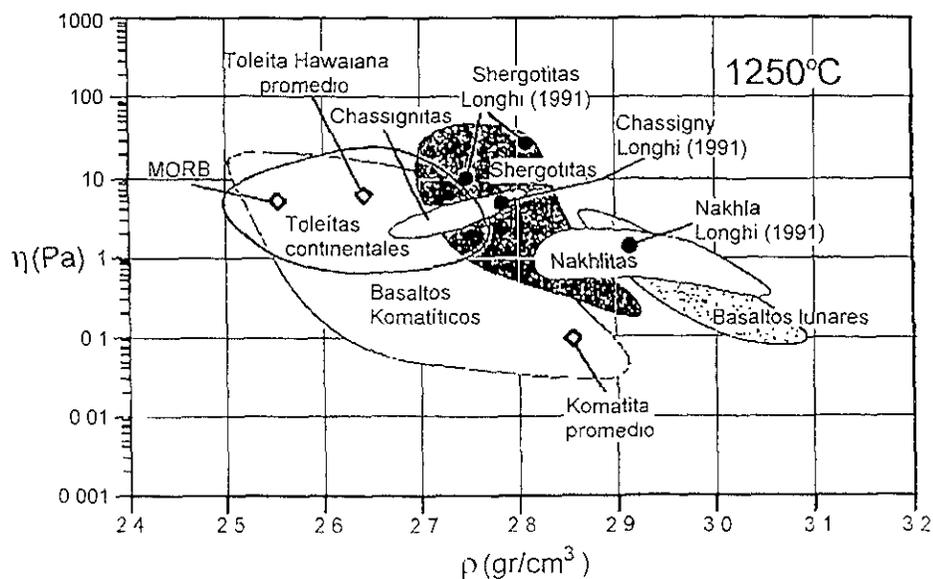


Figura 1.4 Comparación de los cálculos de viscosidad y densidad para los magmas padres de los meteoritos SNC con los terrestres y lunares. Los puntos representan los estimados para los magmas padres anhidros. Los campos sombreados incluyen los efectos del agua disuelta hasta en un 1.5% en peso (McSween, 1994)

1.2.2. Vulcanismo explosivo en Marte

Hasta antes de los resultados obtenidos por el MGS, los indicios de actividad explosiva en Marte estaban dados principalmente por los modelos numéricos que, considerando las características del planeta, predecían una gran variedad de estilos eruptivos. Las conclusiones para dos modelos distintos son que las erupciones explosivas pudieron ser muy frecuentes en Marte (Wilson y Head, 1994 y Kusanagi y Matsui, 2000). A continuación se resumirán tanto las evidencias observacionales, como los modelos numéricos que indican la presencia de erupciones explosivas en Marte.

1.2.2.1. Evidencias observacionales de actividad explosiva

Las primeras evidencias de vulcanismo explosivo fueron obtenidas a partir de las imágenes de los orbitadores del proyecto Vikingo. Veinte años después, el Altimetro Láser Orbitador de Marte (MOLA, por sus siglas en inglés) a bordo del MGS proveyó de datos de altimetría global y de alta resolución, que permitieron la caracterización de edificios volcánicos y depósitos, y el análisis de estructuras individuales como flujos, canales, levees, fosos de colapso y calderas (Jager *et al.*, 1999). Así mismo, la Cámara del Orbitador de Marte (MOC, por sus siglas en inglés) también en el MGS, nos envió imágenes de alta resolución espacial (≥ 1 m) que permiten la clara identificación de estructuras volcánicas.

El material finamente fragmentado generado durante una erupción explosiva se erosiona con mayor facilidad que los flujos de lava presentes en erupciones efusivas, aún cuando los depósitos por flujos proclásticos o caída de ceniza son muy delgados para ser distinguidos por la MOC o el MOLA. los efectos de la erosión por agua y viento si pueden ser detectados. Por otra parte, los datos de altimetría permiten calcular la altura y diámetro de los edificios volcánicos. Estos parámetros pueden indicar la presencia de depósitos que aumentan

el ángulo de las laderas de los edificios volcánicos. A partir de estas consideraciones se ha encontrado evidencia de actividad explosiva en: Hadriaca Patera (Mouginis-Mark, 2001), Hecates Tholus, y Tyrrhena Patera (Mouginis-Mark y Wilson, 1999), dos conos de Tempe Terra (Wong *et al.*, 2001) y en la zona fracturada de Alba Patera, llamada Ceraunius Fossae, la cual se formó principalmente durante el Noachiano (Jager *et al.*, 2000).

Como ya se describió, una de las formas en las que se produce una erupción explosiva consiste en la interacción de magma con agua. Existen numerosas evidencias de la presencia de agua líquida en la superficie de Marte durante su etapa temprana y de hielos permanentes y agua subterránea en las capas superiores de la corteza marciana (Carr, 1986); por lo que la interacción del magma con agua y hielo en este planeta es sumamente probable. La región más vieja del planeta está cubierta de valles de redes y canales de flujo de salida cuya morfología es característica de formaciones debidas al agua líquida (McKay y Stoker, 1989). Los canales de flujo de salida son formaciones fluviales de gran escala que, al parecer fueron, causadas por inundaciones catastróficas, mientras que las redes de valles se caracterizan por ser sistemas dendríticos de drenaje causados por erosión lenta debida al paso de agua líquida (McKay y Stoker, 1989). Otras evidencias de la presencia de agua líquida en la superficie del planeta son los productos debidos a intemperización, como los carbonatos encontrados en los meteoritos marcianos (Jakosky y Phillips, 2001).

Evidencias de actividad freatomagmática se han encontrado en Thyrrhena Patera (Mouginis-Mark *et al.*, 1992) y Irad Vallis, al oeste de Elysium Planitia (Wilson y Mouginis-Mark, 2001), mientras que la interacción de magma con hielo puede explicar algunas características de la región al noreste de Hellas Planitia y la estructura de la frontera entre Aeolis Mensae y Elysum Mons (Squyres *et al.*, 1987).

1.2.2.2. Modelos numéricos para las erupciones en Marte

Dos características del planeta juegan un papel primordial en el estilo eruptivo de los magmas marcianos: la gravedad y la presión atmosférica. En principio, la baja gravedad de Marte, comparada con la de la Tierra, reduce las fuerzas de flotación que actúan sobre los cuerpos parcialmente fundidos, lo que reduce la velocidad del material fundido para un tamaño dado. Esta reducción en la velocidad de ascenso requiere la formación de *cuerpos diapíricos* sistemáticamente mayores, para evitar el enfriamiento excesivo. A consecuencia de ello, habrá una acumulación sistemática de reservorios de magma más grandes en la litosfera poco profunda. La baja gravedad también resultará en diques más anchos conectando los reservorios a la superficie, fomentando una efusión más rápida del magma para una reología dada. (Mouginis-Mark *et al.*, 1992). Otra consecuencia de la baja gravedad es que cualquier presión litostática específica será alcanzada a una profundidad mayor en Marte que en la Tierra. Puesto que la solubilidad del magma depende principalmente de la presión, la nucleación de burbujas de gas y la liberación de éste comenzará a mayores profundidades que en la Tierra y provocará una liberación más eficiente de volátiles (Mouginis-Mark *et al.*, 1992).

Sobre el papel de la presión atmosférica hay dos modelos sobre la formación de plumas volcánicas. Para Wilson y Head (1994) las plumas volcánicas serían más comunes durante la etapa de menor presión atmosférica en Marte, mientras que Kusanagi y Matsui (2000) deducen que estas plumas serían posibles sólo durante la época de una atmósfera densa (1 bar), es decir, durante el Noachiano. Los modelos pueden ser divididos en dos partes: la primera, que describe el comportamiento del magma antes de salir del conducto volcánico; y la segunda, que predice las condiciones bajo las que se forma la pluma volcánica. Para la primera parte, Kusanagi y Matsui (2000) suponen que el magma asciende por un conducto cilíndrico como

un flujo unidimensional homogéneo y estable. El modelo considera además el efecto de las burbujas, la viscosidad del magma y la fricción con las paredes del conducto. Kusagani y Matsui (2000) obtienen que la velocidad final de salida del magma será independiente de la presión atmosférica para cualquier fracción de masa de gas liberado. Esto se debe a que el conducto que va desde la cámara del magma hasta la apertura se considera rígido y de radio constante, lo que impide que la mezcla de gas y material fundido se acelere más allá de un valor crítico, u_c , que está dado por:

$$u_c = \left(\frac{d\rho}{dP} \right)^{-1/2} = \frac{P}{RT} \left[\frac{1}{\sigma} \left(\frac{1}{\sqrt{n_e}} - \sqrt{n_e} \right) + \frac{\sqrt{n_e} RT}{P} \right] \quad (1.1)$$

Donde P , es la presión del magma y ρ es la densidad de la fase gaseosa y *piroclastos* en la apertura, mientras que T es la temperatura del magma, n_e es la fracción de masa de gas liberado, σ es la densidad de los piroclastos y R es la constante de los gases.

Wilson y Head (1983) consideran, por el contrario, que la fragmentación del magma se produce cuando la presión acumulada por el gas liberado en el magma ascendente, P_d , supera la presión atmosférica, P_a . Las simulaciones numéricas muestran que la velocidad final de erupción, u_f , de la mezcla de gas y clastos está bien aproximada por:

$$\frac{1}{2} u_f^2 = \frac{1}{2} u_d^2 + K \frac{n_d Q T}{m} \log_c (P_d/P_a) \quad (1.2)$$

donde K es un factor que representa las pérdidas de energía potencial y de fricción y es por lo común, ligeramente menor a la unidad; Q es la constante universal de los gases y T y m son la temperatura y peso molecular del gas, respectivamente; n_d es la fracción en peso de gas liberado en el momento de la disrupción, mientras que u_d es la velocidad de subida del magma, que está dada por:

$$u_d = (u^2 g \Delta\rho - 2rvw)/12\eta \quad (1.3)$$

Es este caso $\Delta\rho$ es la diferencia efectiva de densidad entre el magma ascendente y la roca que lo rodea, w es el ancho de la fisura, g la gravedad del planeta, y y η son la *resistencia crítica* y la viscosidad del magma, respectivamente.

La segunda parte de ambos modelos es en la que se modela la formación de la pluma volcánica. Kusunagi y Matsui consideran tanto las condiciones actuales de la atmósfera marciana como una probable atmósfera primitiva compuesta por 1 bar de CO₂. Considerando que la entrada de aire domina la masa de la nube eruptiva, la estructura vertical de la atmósfera planetaria se vuelve muy importante para mantenerla estable y flotante. Sus resultados indican que un 0.05% en peso de agua puede producir una erupción explosiva en una atmósfera de 1 bar de CO₂.

Wilson y Head aplican su modelo considerando sólo la atmósfera marciana actual. Bajo estas condiciones los depósitos de la erupción estarán más fragmentados que aquellos producidos en la Tierra por un factor de 100 (Wilson y Head, 1994). Para una fracción determinada de masa de gas liberado, los productos de la erupción no podrán formar una nube convectiva si la tasa de erupción de magma excede un cierto valor crítico, el cual depende del peso molecular y las propiedades atmosféricas. La Tabla 1.4 resume los resultados del modelo de Wilson y Head para la Tierra y Marte actuales. La disrupción del magma y, por lo tanto, la actividad explosiva, ocurrirá en Marte si el contenido de agua excede del ~0.01 % en peso.

Según este último modelo, en las condiciones de una atmósfera más densa, como la terrestre, se requiere al menos ~0.07% en peso de agua para la generación de una erupción explosiva. Los análisis geoquímicos más recientes de los meteoritos marcianos sugieren hasta un 1.8% en peso de agua disuelta en los magmas marcianos (Jakosky y Phillips, 2001). Además, ambos modelos consideran la densidad típica de los basaltos terrestres que, como ya

se explicó, resulta ser menor a la del magma marciano. Puesto que la presión del gas es directamente proporcional a la densidad del magma líquido (Wilson y Head, 1983), un magma más denso requerirá mayor presión de sus volátiles para que se presente la disrupción.

Tabla 1.4. Tasa de erupción mínima, M_c , requerida para asegurar el colapso de la columna eruptiva que forme flujos piroclásticos y la velocidad de erupción en función de la cantidad de H_2O disuelta (n_d) (Wilson y Head, 1983).

n_d (% peso)	Tierra		Marte	
	u_f (ms^{-1})	M_c ($kg s^{-1}$)	u_f (ms^{-1})	M_c ($kg s^{-1}$)
5	530	2.2×10^9	770	1.2×10^9
3	380	5.3×10^8	580	1.7×10^8
1	200	4.8×10^7	330	1.5×10^7
0.3	90	2.8×10^6	180	2.1×10^6
0.1	40	1.4×10^5	80	1.0×10^5
0.03	-	-	25	1.0×10^3

Tanto el alto contenido de volátiles del magma marciano, como la posibilidad de interacción con agua y hielo en la corteza y superficie marciana, hacen de las erupciones explosivas un evento sumamente probable y frecuente en Marte. Las unidades volcánicas más viejas del planeta son las planicies tipo meseta que cubren el 36% del hemisferio sur del planeta (Greeley y Spudis, 1978) son producidas por erupciones de tipo fisura (Greeley y Spudis, 1981). Se ha demostrado que este tipo de erupciones también puede generar plumas de varios kilómetros (Woods, 1993; Stothers, 1986).

Estos modelos, aunados a la creciente evidencia observacional de actividad explosiva, nos permiten afirmar que la presencia de plumas durante el periodo de actividad volcánica en

Marte fue probable y, con ello, la presencia de relámpagos volcánicos, cuyos mecanismos de formación y parámetros serán explicados en el próximo capítulo.

1.2.3. Gases volcánicos del Marte primitivo

Los compuestos químicos formados por los relámpagos volcánicos dependen de la composición de los gases magmáticos. Dicha composición es controlada por el estado de oxidación del manto. El estado de oxidación se define como el cociente de los óxidos de hierro y hierro metálico (Whittet, 1997) y es el resultado de la historia de agregación del planeta y su evolución posterior. Se considera que los planetas terrestres pudieron formarse por agregación de planetesimales de forma homogénea o inhomogénea. Un planeta agregado homogéneamente conservará hierro metálico en su manto lo que generará gases reducidos en el magma. Se ha demostrado, a partir de modelos y evidencia geológica, que Marte tuvo una agregación homogénea (Dreibus y Wänke, 1985), mientras que las mediciones de las anomalías de Eu en las Shergottitas (Apéndice B) apuntan a que el estado redox del manto superior de Marte es reducido (Wadhwa, 2001).

Para las simulaciones realizadas en esta investigación se consideró una mezcla gaseosa derivada del modelo de agregación de Kuramoto y Matsui (1996) que fue aplicado a Marte por Matsui (1997). Kuramoto y Matsui utilizan la composición de los planetesimales según el modelo de las dos componentes de Ringwood (1977) y Wänke (1981). En este modelo, las rocas que formaron a los planetas de tipo terrestre son una mezcla de dos componentes, el componente A, altamente reducido y libre de volátiles, y el componente B, que se encuentra oxidado y es rico en volátiles (Tabla 1.5).

La finalidad del modelo de Kuramoto y Matsui es determinar la partición del hidrogeno y el carbono entre el fluido (gas), el silicato fundido y el hierro metálico fundido

Las temperaturas y presiones de agregación consideradas fueron 2000-2500 K y 0.2-5 GPa, respectivamente. El modelo fue aplicado a Marte por Kuramoto (1997) considerando una fracción de mezclado de 35% para el componente rico en volátiles, sus resultados para la composición del gas se muestran en la Figura 1.5.

Tabla 1.5. Composición de las rocas que formaron al planeta Marte, de acuerdo al modelo de los dos componentes (Kuramoto, 1997). En moles, Si = 1.

Elemento	Componente A	Componente B	Marte
Si	≡1	≡1	1
Mg	1.08	1.08	1.08
Al	0.08	0.08	0.08
Ca	0.06	0.06	0.06
Na		0.006	0.21
Ni	0.05	0.05	0.05
Fe	0.90	0.9	0.9
S		0.52	0.182
O ^a	3.26	3.847	3.465
C		0.70	0.245
H		3.5	1.225
O ^b		1.75	0.6125

^a Se excluye el O combinado con H₂O en el componente B.

^b O combinado con H₂O en el componente B.

Puesto que nuestro objetivo es la fijación del nitrógeno, este elemento fue incluido en la mezcla gaseosa a partir de la razón C/N del componente magmático medido en los meteoritos Chassigny y las nakhlitas (Wright *et al.*, 1992). A continuación se describe cómo se midió la componente magmática de la que fue tomada la razón carbono-nitrógeno en la presente investigación.

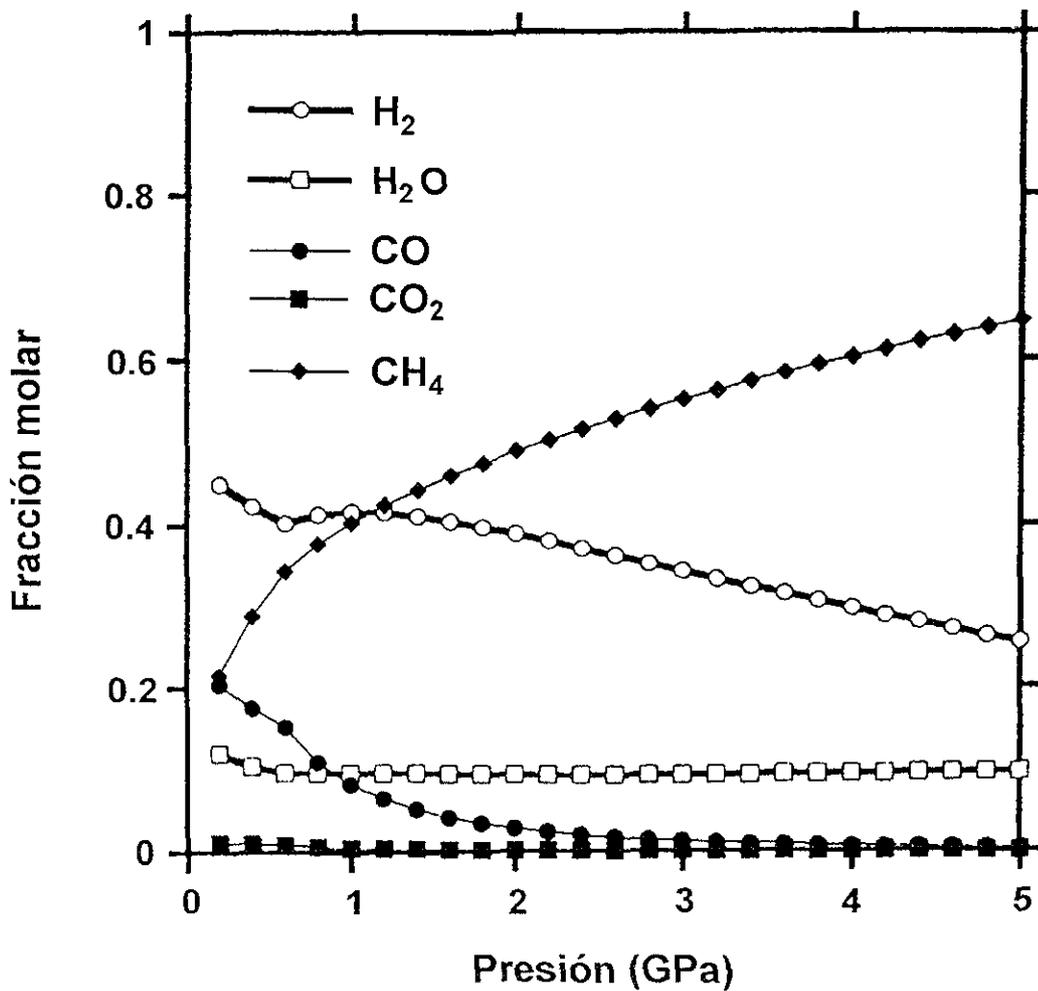


Figura 1.5 Resultados del modelo de Kuramoto y Matsui aplicado a Marte. La gráfica indica los gases formados durante la agregación de Marte para impactos que generan presiones de hasta 5 GPa.

El inventario de carbono y nitrógeno de Chassigny y las nakhlitas (Apéndice B) fue analizado por Wright *et al.* (1992). Las abundancias de nitrógeno y carbono se midieron

sometiendo muestras de roca completa de meteorito pulverizado (tamaño de partículas $\sim 50 \mu\text{m}$) a incrementos de calor en presencia de oxígeno. Este proceso tiene el efecto de convertir los componentes que contienen carbono o nitrógeno a gases de CO_2 y N_2 , respectivamente. Los gases liberados durante la combustión por etapas fueron purificados antes de pasar a un espectrómetro de masas para análisis isotópicos de gases nobles. El rendimiento de carbono fue determinado por un manómetro de capacitancia y el del nitrógeno, por la calibración del espectro de masas para el ion 28. Los experimentos de combustión fueran realizados en pasos de 100°C . El material orgánico normalmente se quema por debajo de los 500°C y los minerales carbonatados entre los 400 y 700°C (Wright *et al.*, 1992).

Los volátiles magmáticos, como el CO_2 , pueden existir en las rocas ígneas como inclusiones fluidas, por otra parte, el carbono elemental de origen primario puede presentarse en los límites de los granos minerales. Ambas especies son liberadas durante la combustión por pasos conforme los minerales que las contienen comienzan a suavizarse y derretirse. Esto ocurre generalmente a temperaturas mayores a los 700°C . Por lo tanto, el carbono de altas temperaturas ($\geq 700^\circ\text{C}$) en los meteoritos SNC, nos da información sobre las formas magmáticas del elemento. Además, a partir de los estudios de gas producido por choque para el meteorito EETA 79001 se sabe que los 700°C representan la temperatura a la que cualquier gas atrapado de la atmósfera marciana sería liberado (Wright *et al.*, 1992). Los resultados de los análisis son presentados en la Figura 1.6.

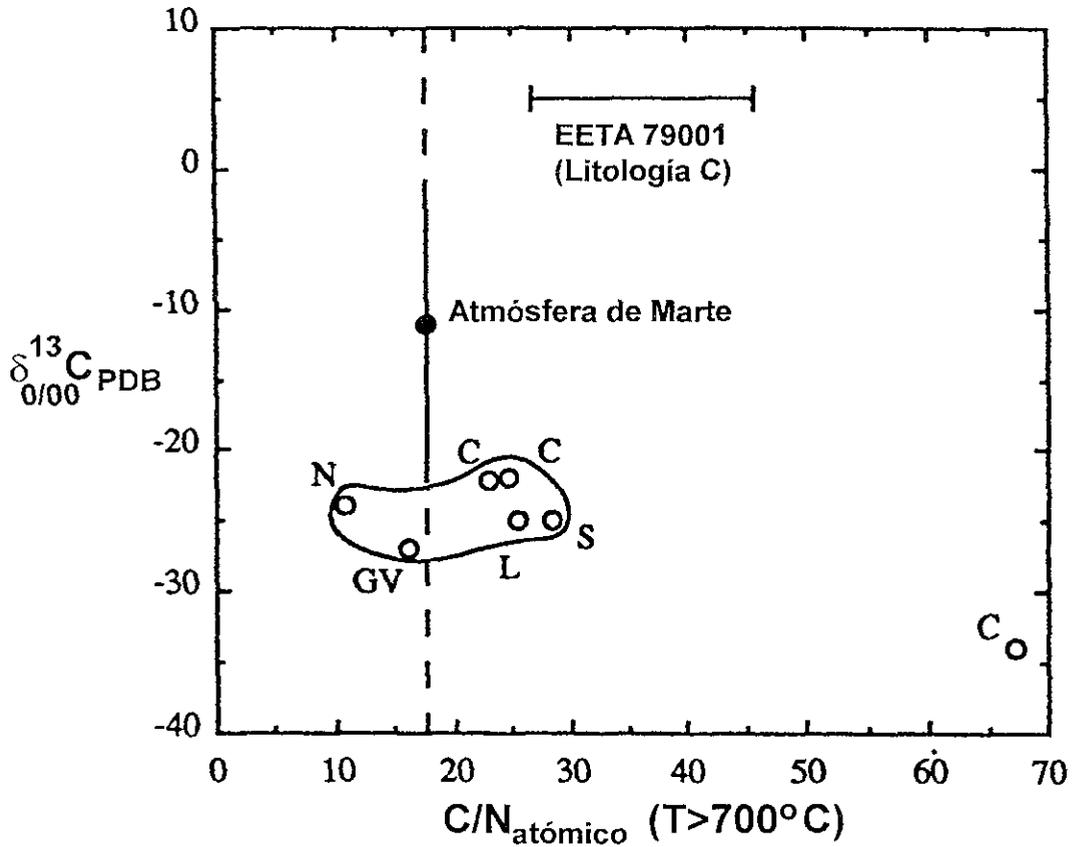


Figura 1.6. Gráfica de $\delta^{13}\text{C}$ vs. C/N (atómico) para los gases liberados arriba de 700°C . Abreviaciones: C=Chassigny. GV=Governador Valadares, L=Lafayette, N=Nakhla y S=Shergotty. Los datos para la atmósfera marciana son de la sonda Vikingo y tienen un error del $\pm 100\%$. La línea con la leyenda de litología C constituye una muestra de la atmósfera marciana atrapada en una fracción de vidrio de EETA 79001. Las nakhlitas y Shergotty forman un cúmulo con C/N entre 11 y 28, que coincidentemente incluye el valor atmosférico de Marte. De las tres muestras analizadas de Chassigny, una de ellas es distinta a las restantes probablemente por enriquecimiento en carbono grafitico isotópicamente ligero (Wright *et al*, 1992).

Capítulo 2. Relámpagos Volcánicos

2.1. Relámpagos volcánicos en la Tierra

En las erupciones volcánicas explosivas se generan grandes volúmenes de gases y fragmentos sólidos a altas temperaturas, los cuales forman grandes nubes que se elevan a varios kilómetros de altura durante periodos de tiempo que van de algunos días a semanas, dependiendo del grado de explosividad de la erupción. Estas plumas volcánicas frecuentemente exhiben una intensa actividad de relámpagos. En 1983, Schwartz y Henderson-Sellers sugirieron que la actividad eléctrica asociada al vulcanismo puede sintetizar cantidades substanciales de ácido cianhídrico (HCN), compuesto intermediario clave para la síntesis de aminoácidos, purinas y pirimidinas (Apéndice A).

Los relámpagos volcánicos se han observado en los volcanes Vesubio (1872, 1906), Krakatoa (1883), Stromboli (1907), Anak Krakatoa (1993), Surtsey (1964), Heimaey (1973), Usu (1977), Monte Santa Helena (1980), Redoubt (1989-90), Sakurijama (1990) y Hudson (1991), por mencionar algunos (Sparks, *et al.* y referencias en él). A pesar de los numerosos reportes sobre este fenómeno, su estudio se ha vuelto importante hasta fechas recientes, debido al peligro que representa para la aviación (Gilbert y Lane, 1994) y a que permite una determinación cruda del material suspendido en la nube de ceniza y por lo tanto de la magnitud de la erupción que produjo dicha nube (Hoblitt, 1994). En la Tabla 2.1 se resumen el potencial eléctrico y la densidad de rayos medidos hasta ahora en erupciones volcánicas.

Tabla 2.1. Erupciones volcánicas en las que se han observado y medido relámpagos (Datos tomados de Navarro-González, *et al.*, 1996 y Basiuk y Navarro-González, 1996).

Volcán	Localización	Tasa máxima de rayos	Potencial eléctrico
Surtsey	Surtsey, Islandia	20 rayos hr ⁻¹	30 kV m ⁻¹
Heimaey	Heimaey, Islandia		>7 kV m ⁻¹
Monte Usu	Hokkaido, Japón		15 kVm ⁻¹ a 5 km del volcán
Redoubt	Alaska	16 rayos min ⁻¹	
Monte Santa Helena	Washington, U.S.A.	11 rayos min ⁻¹	20 kVm ⁻¹ en tierra y 10 kVm ⁻¹ a 175 km del volcán desde el aire

2.1.1. Formación de relámpagos en nubes de tormenta

Debido a que no se han realizado observaciones que permitan dar cuenta detallada del proceso que da lugar a un relámpago volcánico, siendo los relámpagos de tormenta el único fenómeno semejante y relativamente bien comprendido, se describe a continuación el proceso que los genera.

El 90% de los rayos nube-tierra corresponden a rayos negativos que van de la nube al suelo (CG, por sus siglas en inglés). Estas descargas son iniciadas cuando desde la nube se transmiten algunas decenas de coulombs de carga negativa hacia la superficie terrestre. La descarga total dura alrededor de medio segundo. Un rayo tiene 3 o 4 pulsos de alta corriente llamados golpes. La secuencia de procesos relacionados a un rayo de este tipo es ilustrada en la Figura 2.1 y se describe a continuación. La guía o líder comienza el primer golpe de retorno al propagarse hacia abajo en una serie de pasos discretos.

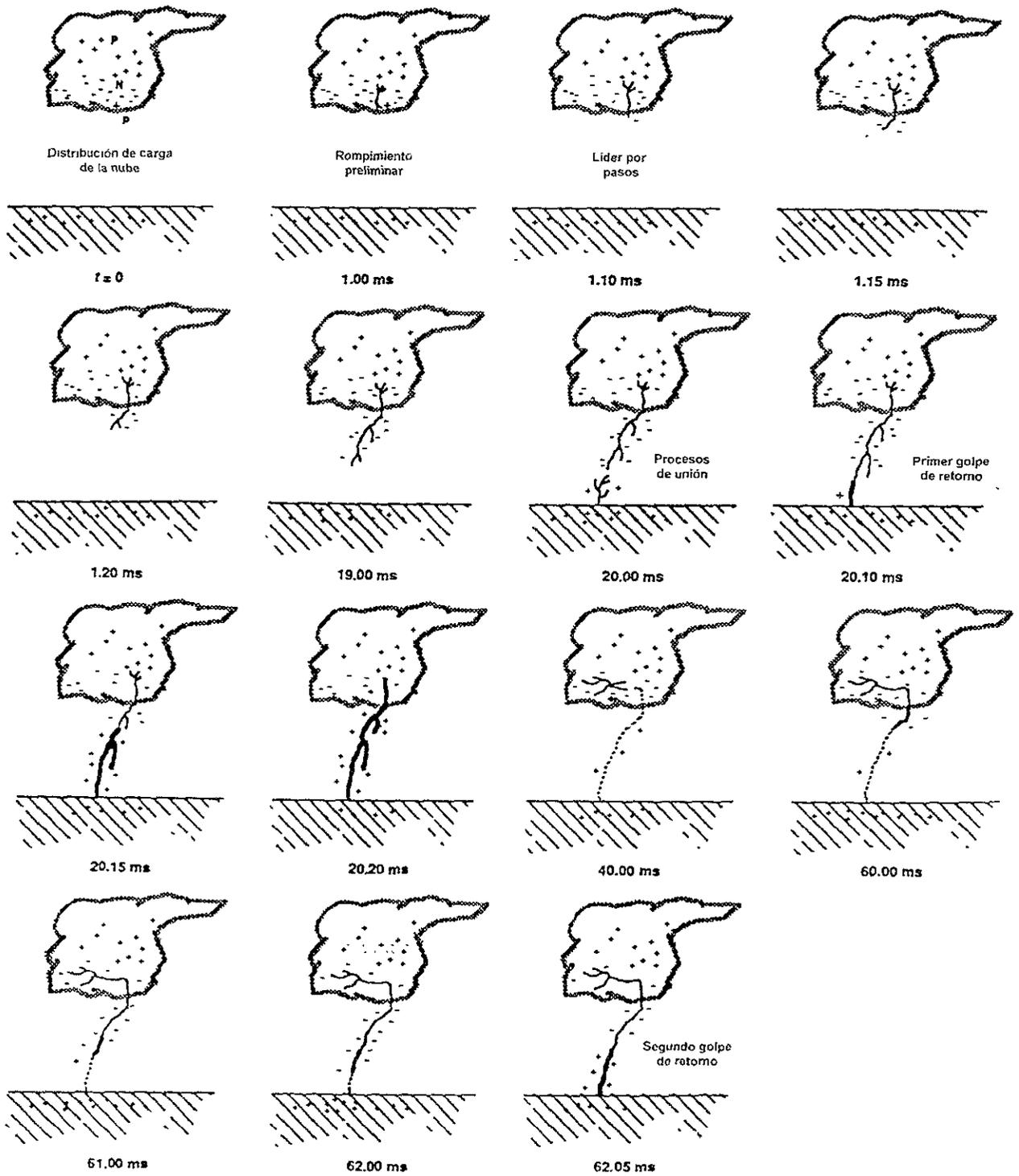


Figura 2.1 Procesos que componen a una descarga de relámpago de tormenta negativa, nube-suelo (Uman y Knder, 1989)

El rompimiento preliminar que da lugar al líder es un proceso que no ha sido bien determinado. Una guía puede bajar hasta 10 C de carga negativa en unas decenas de milisegundos. La diferencia de potencial entre la porción más baja de la guía y el suelo tiene una magnitud mayor a 10^7 V. Conforme la punta de la guía se acerca al suelo el campo eléctrico de los objetos filosos o en las irregularidades, se incrementa hasta que excede el valor del rompimiento del aire. En ese momento se inician una o más descargas de corriente hacia arriba y el proceso de unión comienza. Cuando una de estas descargas contacta con el líder, algunos metros sobre el suelo, entonces éste se encuentra efectivamente conectado con el potencial del suelo. El canal guía es descargado a través de una onda ionizante del potencial del suelo que se propaga sobre el canal previamente ionizado por la guía. A este proceso se le llama primer golpe de retorno. La ionización adicional es producida por la discontinuidad del campo eléctrico a lo largo del golpe de retorno, que está al potencial del suelo, y el canal que proviene de arriba, que se encuentra al potencial de la nube (Uman y Krieder, 1989).

La rápida liberación de energía del golpe de retorno calienta el canal guía a una temperatura cercana a los 30,000 K, produciendo una zona de alta presión que se expande y crea una onda de choque que produce el trueno. El golpe de retorno baja la carga depositada en el canal de la guía, incluyendo todas sus ramas, así como la carga en la nube que estaría disponible en lo más alto del canal. A diferencia de los relámpagos negativos, los positivos tienen por lo común un solo golpe de retorno seguido por un periodo de corriente continua, generando una luminosidad también continua que está modulada en intensidad (Uman y Krieder, 1989).

2.1.2. Características de los relámpagos volcánicos

Descargas de relámpago de cientos de metros de largo se generan frecuentemente durante las erupciones volcánicas. Han sido observadas durante erupciones explosivas causadas por procesos magmáticos (Green, 1944), hidromagmáticos (Anderson *et al.*, 1965; Brook *et al.*, 1974) y piroclástico-glaciales (Hoblitt, 1994). Se han observado relámpagos intranube, nube-tierra, tierra-nube y descargas durante las erupciones (Anderson *et al.*, 1965; Brook *et al.*, 1974; Salanave, 1980; Hoblitt, 1994), sin embargo no hay estadísticas disponibles sobre sus respectivas frecuencias. Un resumen de las características observadas en los relámpagos volcánicos comparada con los relámpagos de tormenta y los parámetros eléctricos durante el buen clima se presentan en la Tabla 2.2, en la que puede verse que, si bien los relámpagos de tormenta resultan más energéticos que los volcánicos, éstos tienen una mayor densidad al estar confinados a regiones más pequeñas.

Las observaciones más detalladas sobre este fenómeno fueron hechas por Anderson y colaboradores (1965) durante las erupciones del Surtsey entre 1963 y 1964 y de Hoblitt (1994) en el Redoubt en 1990, por lo que ambos trabajos serán brevemente descritos a continuación.

El 14 de noviembre de 1963 se observaron erupciones volcánicas en el Océano Atlántico en la costa sur de Islandia (Anderson *et al.*, 1965): en un plazo de 10 días se formó una isla de 1 km de largo aproximadamente y a unos 100 metros sobre el nivel del mar, a la que se le llamó Surtsey (Fig. 2.2). Durante la fase eruptiva se generó una gran cantidad de relámpagos, desde noviembre de 1963 hasta abril de 1964, mientras se emitían cenizas y humo de manera continua y vigorosa. Muchas de las descargas observadas eran claramente de nube a tierra, pero la mayoría parecían ser intranube. Debido a la alta concentración de partículas finas y oscuras de tefra, muchos de los rayos no fueron detectados. Anderson y su equipo estudiaron la frecuencia de los rayos usando una película con intervalos de tiempo. Se

encontró que la frecuencia máxima fue de unos 10 rayos min^{-1} y, en promedio, se produjeron 20 rayos hr^{-1} . Basados en los cambios del gradiente de potencial y la longitud de las descargas, Anderson y colaboradores estimaron que durante las descargas se neutralizaba una carga positiva entre 0.1 y 0.5 C, liberando una energía de 10^6 Joules.

Tabla 2.2. Comparación de los parámetros eléctricos entre el buen clima, las nubes volcánicas y las nubes de tormenta (Basiuk y Navarro-González, 1996).

Parámetro	Buen clima	Nube volcánica	Nube de tormenta
Duración de la tormenta (min)		Continua	40
Area de la tormenta (km^2)		1	10^2
Altura de la nube (km)		9	≈ 6
Carga de la nube		Positiva	Positiva en la parte superior, negativa en la inferior
Campo eléctrico (V m^{-1})	1.2×10^2	$(0.8-3) \times 10^4$	$(1-2) \times 10^5$
Descarga de relámpago:			
rayos intranube (%)		?	≈ 60
rayos nube a tierra (%)		?	≈ 40
frecuencia de rayos (min^{-1})		0.3	4.5
densidad de rayos ($\text{km}^{-2} \text{min}^{-1}$)		0.3	0.04
largo del rayo (km)		0.2-0.5	> 1
energía (J rayo^{-1})		10^6	4×10^8
flujo de energía ($\text{J km}^{-2} \text{min}^{-1}$)		10^5	5×10^7

Del 15 de diciembre de 1989 al 21 de abril de 1990 una serie de erupciones explosivas ocurrieron en el volcán Redoubt, en Alaska. Las etapas iniciales de esta actividad fueron magmáticas e hidromagmáticas. A pesar de que la visibilidad en el volcán era muy pobre e incluso nula debido a la obscuridad y la inclemencia del tiempo, se observaron relámpagos

volcánicos. Hoblitt (1994) intentó desarrollar un experimento para la detección y localización de relámpagos asociados con las erupciones del Redoubt usando un dispositivo comercial para la detección de relámpagos de nube a tierra, normalmente usado para relámpagos de tormenta. Este sistema detectó 184 rayos nube-tierra en febrero de 1990, de los cuales el 22% fueron localizados. La máxima tasa de rayos registrada fue de 16 rayos min^{-1} , con un promedio de 3 rayos min^{-1} durante la fase eruptiva. Al principio de la fase explosiva y cerca del sitio de la erupción, todos los rayos llevaban carga negativa hacia el suelo, mientras que, tiempo después, a mayores distancias, los relámpagos nube-tierra cambiaron de polaridad liberando carga positiva hacia el suelo. Esto indica la estructura dipolar de la nube (Hoblitt, 1994). Una situación similar fue descrita en la nube volcánica del Monte Santa Helena (Cobb, 1980). Se ha sugerido que las partículas más gruesas tienden a cargarse negativamente y asentarse más rápido, produciendo relámpagos negativos nube-tierra, mientras que las partículas finas tienden a cargarse positivamente, produciendo las descargas positivas posteriores (Hoblitt, 1994). Resultados análogos fueron observados en 10 erupciones subsecuentes.



Figura 2.2 Relámpagos en la pluma del volcán Surtsey.

Gilbert y Lane (1994) sugieren que la estructura dipolar de la nube se debe a la presencia de gases volcánicos cargados positivamente en la región superior de la nube y ceniza cargada negativamente en la parte inferior de ella (Fig. 2.3), mientras que otros investigadores (Hatakeyama, 1958; Hoblitt, 1994) proponen que la región cargada positivamente está formada por partículas de ceniza relativamente más pequeñas que aquellas presentes en la parte inferior de la nube. Por el contrario, en las mediciones y experimentos realizados por Kikuchi y Endoh (1982) reconocieron una tendencia de las partículas pequeñas a cargarse negativamente y de las grandes a tener una carga positiva. Ellos sugieren, que estas diferencias pueden deberse a la diferencia de composición de las lavas en las distintas erupciones.

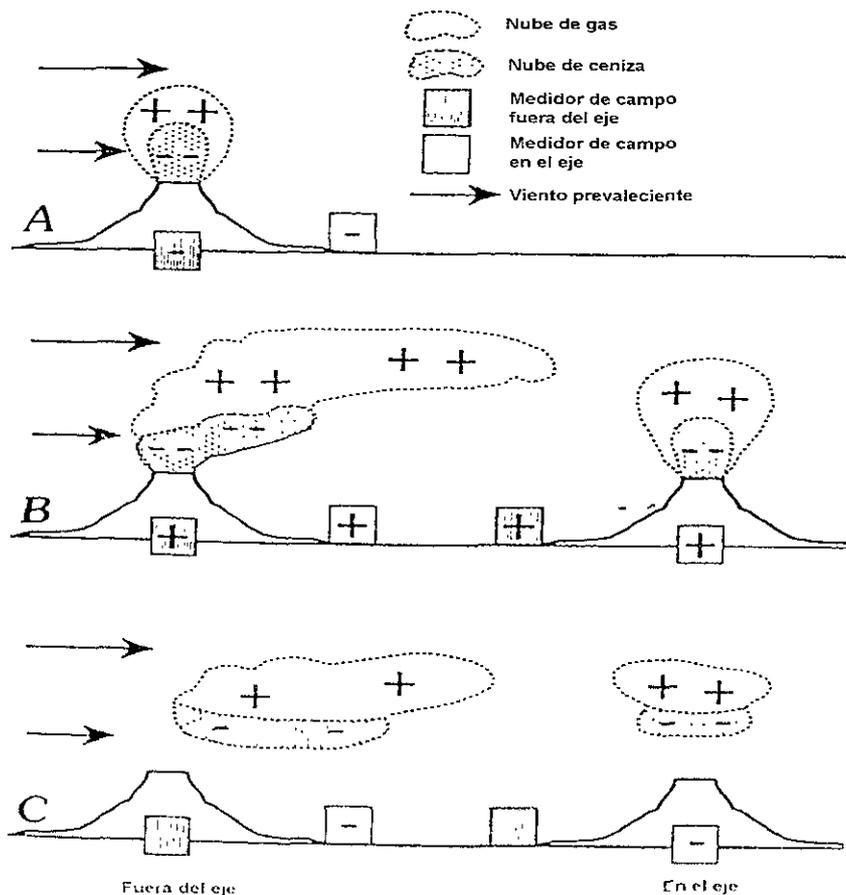


Figura 2.3 Representación esquemática del crecimiento y dispersión de una pluma eruptiva para explicar los cambios en el gradiente de potencial medido al nivel del suelo (Gilbert y Lane, 1994)

Ninguna de las mediciones realizadas hasta ahora permiten determinar si la estructura de los relámpagos volcánicos es semejante a la de los relámpagos de tormenta, es decir si se encuentra presente el golpe de retorno.

2.1.3. Electrificación de las plumas volcánicas

Los pocos reportes que hay sobre el campo eléctrico en plumas volcánicas coinciden en señalar que la inyección de material volcánico a la atmósfera da como resultado una nube cargada positivamente, tanto horizontal como verticalmente, con un campo eléctrico que difiere del buen tiempo ($+100-130 \text{ V m}^{-1}$) por varios órdenes de magnitud (Anderson, *et al.*, 1965; Brook *et al.*, 1974; Cobb, 1980).

Durante la fase explosiva de un volcán el gradiente de potencial oscila drásticamente entre valores altos y bajos (p. ej. Anderson *et al.*, 1965; Brook *et al.*, 1974). En los casos donde se han registrado relámpagos, la caída de potencial hacia valores cercanos a los del buen tiempo es causada por la neutralización de cargas debida a éstos. En todos los casos donde se ha medido el campo eléctrico o carga eléctrica, la elevación de sus valores corresponde al paso de ceniza por el detector, ya sean flujos piroclásticos (Miura *et al.*, 1996), material de caída (Gilbert *et al.* 1991) o la nube de ceniza (p. ej. Hatakeyama, 1949; Hatakeyama, 1958; Ishikawa *et al.*, 1950; Anderson *et al.*, 1974), independientemente de la presencia de relámpagos.

En las erupciones de volcanes marinos donde se eyecta *tefra* con carga positiva a altas velocidades, los procesos de electrificación podrían deberse a la interacción de la lava con las aguas oceánicas (Anderson *et al.*, 1965, Brook *et al.*, 1974). El experimento de Blanchard (1964) demuestra que puede generarse una nube de partículas cargadas positivamente a partir del contacto con superficies calientes, incluyendo lava derretida. A partir del análisis de la

nube generada por la erupción del Kilauea y de muestras generadas experimentalmente en el laboratorio, Woodcock y Spencer (1961) determinaron que las partículas de estas nubes estarían compuestas básicamente por las sales marinas. Sin embargo, en las erupciones donde hay emisión tanto de nubes de vapor como de ceniza, son éstas últimas las que presentan relámpagos (Anderson *et al.*, 1965; Sheperd *et al.*, 1979), por lo que, posiblemente, la electrificación generada solamente por el contacto del agua salada con la lava no sea suficiente para producir éste fenómeno. Otro experimento realizado con agua no salada indica que la fragmentación de lava puede producirse por la llamada interacción de combustible fundido enfriado (MFCEI, por sus siglas en inglés) que genera nubes de ceniza cargadas positivamente (Büttner *et al.*, 1997). En este proceso existen cuatro fases: (1) el mezclado hidrodinámico de agua y material fundido bajo condiciones estables de evaporación; (2) el colapso cuasi-coherente de la capa de vapor y el contacto directo del material fundido y el agua; (3) la fragmentación fina por procesos termohidráulicos del material fundido, que escala el crecimiento de la interfase entre el agua y el material fundido y transfiere calor al agua; y (4) la expansión del sistema debido a la generación de vapor supercalentado (lo que causa la posterior fragmentación hidro y/o aerodinámica del sistema). En estos experimentos se ve claramente la dependencia lineal directa del voltaje generado con el área de contacto del material fundido y el agua (Büttner *et al.*, 1997).

Otros mecanismos de generación de carga pueden registrarse en los volcanes sobre tierra donde no hay contacto con el agua, como sucedió en las erupciones del Parícutín (Green, 1944), el Monte Santa Helena (Cheng, 1982; Cobb, 1980) y el Redoubt (Hobblit, 1993). Posibles mecanismos incluyen la fractura de la roca (Enomoto y Hashimoto, 1990; Fujinawa *et al.*, 1992), fragmentación de *proclastos* (Cheng, 1982) y colisiones entre las partículas de ceniza (Hatakeyama y Uchikawa, 1981). También se ha sugerido que los gases volcánicos

podrían ionizarse al colisionar con las paredes del conducto volcánico (Anderson *et al.*, 1965) o por el efecto triboeléctrico que consiste en la transferencia de carga entre dos materiales con una función de trabajo diferente que entran en contacto, reteniendo la carga transferida después de separarse (Gilbert *et al.* 1991). La función de trabajo es la mínima cantidad de trabajo que debe realizarse para liberar a un electrón de una superficie (Sandin, 1989).

2.2. Simulaciones de relámpagos volcánicos

Hasta ahora tres experimentos han sido diseñados para simular los efectos de los relámpagos volcánicos en la síntesis prebiótica, el de Laventriev *et al.* (1984), el de Navarro-González *et al.* (1998) y los realizados con el mismo dispositivo experimental por Glindemann *et al.* (1999) y de Graaf y Schwartz (2000). Los experimentos y sus resultados son descritos brevemente a continuación.

Laventriev *et al.* (1984) utilizaron el arreglo experimental esquematizado en la Fig. 2.4, sometiendo H₂O, CO₂, N₂ y NH₃ (4:1:1:0.1) a la acción de descargas eléctricas y altas temperaturas (300 y 530°C), en presencia de lava volcánica pulverizada como catalizador. El análisis detectó la presencia de uracilo, timina, adenina, guanina y aminoácidos.

En 1998, Navarro-González y colaboradores realizaron un experimento dirigido específicamente a determinar el papel de los relámpagos primitivos en la fijación del nitrógeno primitivo. La energía liberada por los relámpagos fue simulada con una cavidad de microondas. El arreglo experimental se muestra en la Figura 2.5. Los gases utilizados para simular las exhalaciones de los volcanes primitivos fueron: 50% H₂O, 30% CO₂, 11% N₂, 4.5% CO y 4.5% H₂. Estos porcentajes son semejantes a los encontrados en los gases de los volcanes hawaianos. Se consideró la dilución de estos gases en la atmósfera terrestre primitiva

compuesta por 80% CO₂ y 20% N₂. El producto nitrogenado más abundante en el experimento fue el NO con un rendimiento energético de 10¹⁶ moléculas J⁻¹. La cantidad de energía disponible en relámpagos volcánicos en la Tierra primitiva fue calculada por Navarro *et al.* (1998), el procedimiento se describe a continuación.

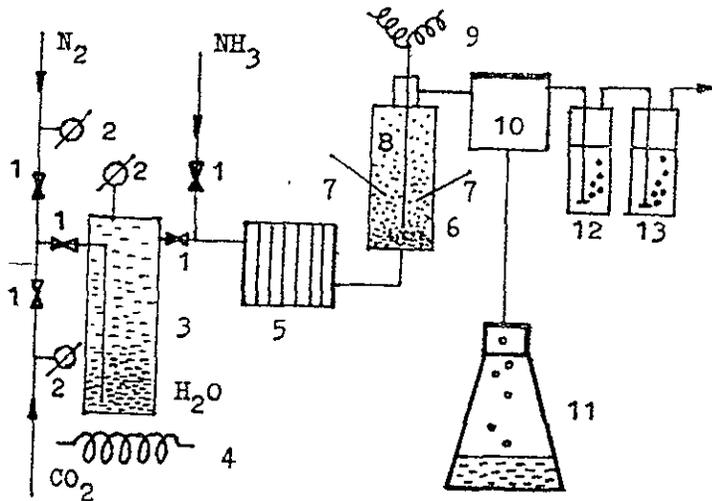


Figura 2.4. Esquema del dispositivo experimental utilizado para simular el ambiente de una pluma volcánica. 1) válvulas, 2) nanómetros, 3) saturador, 4) elemento para calentar, 5) bloque para calentamiento preliminar, 6) reactor, 7) electrodos de platino, 8) capa de ceniza "hirviendo", 9) termopar, 10) condensador, 11) colector, 12) trampa de n-hexano, 13) trampa de benceno-metanol. (Laventriev *et al.*, 1984)

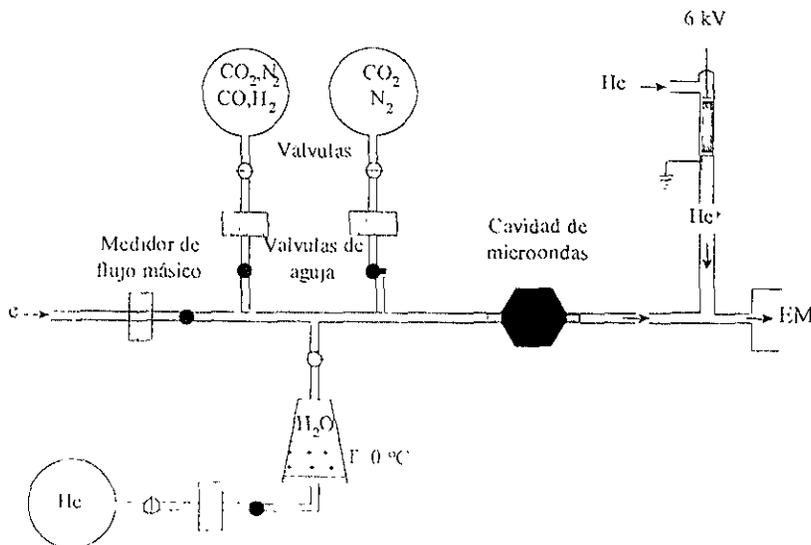


Figura 2.5. Diseño experimental para la simulación de relámpagos volcánicos en un flujo entubado donde los gases volcánicos son excitados por una descarga de microondas y los productos son analizados al final de la línea de flujo por espectrometría de masas de ionización química positiva (Navarro-González *et al.*, 1998)

Dado que el vulcanismo es una expresión del transporte de calor del manto a la superficie del planeta, puede utilizarse lo que sabemos del flujo de calor para calcular la cantidad de material volcánico eyectado durante la época primitiva de la Tierra (>3.8 Ga). El flujo de material volcánico es actualmente de $4 \text{ km}^3/\text{año}$, tomando en cuenta que la densidad de los basaltos es de $\sim 2900 \text{ kg m}^{-3}$ y su entalpía de fundido es $\sim 418 \text{ J gr}^{-1}$, el flujo superficial de calor debido al vulcanismo se estima en $\sim 0.3 \text{ mW m}^{-2}$. A partir de modelos de evolución térmica se deduce que hace 4 mil millones de años el flujo de calor de la Tierra era de $\sim 400 \text{ mW m}^{-2}$ (Schubert *et al.*, 1980). Si se supone que la pérdida superficial del calor debida a conducción (56.6 mW m^{-2}) a través de la litosfera e hidrosfera se ha mantenido constante en el tiempo, el flujo debido a la actividad volcánica sería de unos 340 mW m^{-2} . Este valor es un límite superior pues el flujo de calor por conducción pudo haber variado con el tiempo. Esto implica que la cantidad de basaltos eyectados anualmente fue cercana a los $4.6 \times 10^3 \text{ km}^3$. Las observaciones sugieren que cerca de un 10% de magma basáltico es fragmentado en cenizas finas, adicionándose a las nubes volcánicas producidas sobre las inundaciones basálticas (Woods, 1993). Por lo que el flujo de masa de tefra (MF) inyectada a la atmósfera sería $\sim 1.3 \times 10^{15} \text{ kg año}^{-1}$. Mediciones de la carga eléctrica en partículas de tefra eléctricamente cargadas de erupciones volcánicas explosivas indican que las partículas están muy cercanas a la saturación eléctrica. La razón carga masa (Q/m) tiene un promedio de $\sim 8 \times 10^{-4} \text{ C kg}^{-1}$, tanto para las cargas positivas como para las negativas (Gilbert y Lane, 1994). La inyección a la atmósfera de estas partículas eléctricamente cargadas da lugar a fuertes campos magnéticos dentro de la pluma. Cerca del cráter, la pluma exhibe típicamente una estructura dipolar, con cargas negativas en su parte inferior y positivas en la superior. El potencial eléctrico (V) entre estas dos regiones medido en plumas volcánicas nos da un rango de 10 a 30 kV m^{-1} (Navarro-

González *et al.*, 1996). El rompimiento eléctrico dentro de las plumas volcánicas da lugar a la generación de relámpagos con un largo (L) típico de unos 500 m (Basiuk y Navarro-González, 1996). La máxima potencia (P) disponible en las erupciones volcánicas explosivas puede estimarse con la ecuación: $P = MF V L Q / m$. Considerando un valor medio para V de 20 kV m^{-1} , da como resultado una energía de $\sim 1 \times 10^{19}$ J $año^{-1}$ disponible para la fijación de nitrógeno. Esto implica una producción de $\sim 1 \times 10^{34}$ moléculas $año^{-1}$ o $\sim 5 \times 10^{12}$ g $año^{-1}$ de NO producidos por los relámpagos volcánicos en la Tierra primitiva (Navarro-González, *et al.*, 1998).

Los experimentos de Glindemann *et al.* (1999) y de Graaf y Schwartz (2000) estuvieron enfocados a determinar la reducción de fósforo por relámpagos volcánicos utilizando el dispositivo experimental mostrado en la Figura 2.6. La relevancia de sus experimentos para la síntesis prebiótica es que el fósforo, un elemento presente en moléculas esenciales para la vida, se encuentra en la naturaleza en forma de apatita, un mineral relativamente insoluble en el agua; por lo que se requieren mecanismos para la conversión de esta forma de fósforo a compuestos reactivos como el fosfito y el fosfato. La primera serie de experimentos realizada por Glindemann *et al.* (1999) consistió en someter una solución de Na_2HPO_4 o una pasta de fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$) y *montmorilonita* en agua saturada y una atmósfera de nitrógeno y metano en diferentes proporciones a la acción de una descarga eléctrica producida entre las puntas del filamento de tungsteno. De Graaf y Schwartz (2000) extendieron la investigación utilizando mezclas gaseosas que contenían 60% CO_2 , 22-40% N_2 y concentraciones variables de H_2 y CO. Los productos fueron analizados en ambos casos por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Tanto para la mezcla de gases reducidos como para los gases neutros se encontró que hay una producción significativa de fosfito.

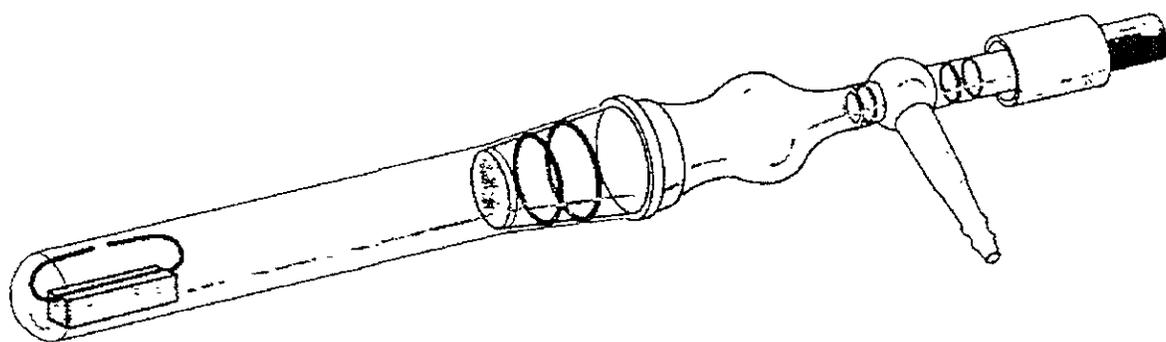


Figura 2.6. Ensamble experimental para simular los efectos de la ceniza en los relámpagos volcánicos. Las muestras fueron aplicadas en capuchones de cuarzo (no mostrados) que cubrían las puntas del filamento de tungsteno y el sistema fue llenado con una mezcla de gases. El ensamble fue colocado en un horno de microondas comercial de 1 kW. Por algunos segundos se generó una descarga entre las puntas del filamento, después de aplicar el campo de microondas (Glindemann *et al.*, 1999).

En el siguiente capítulo se describirán con detalle las simulaciones experimentales realizadas para la presente investigación y los resultados obtenidos en ellas.

2.3. Energía disponible por relámpagos volcánicos en el Marte primitivo

La posibilidad de la presencia de relámpagos volcánicos en Marte fue considerada por primera vez por Navarro-González y Basiuk (1998). Ellos desarrollaron un modelo termoquímico e hidrodinámico para deducir las posibles cantidades de nitrógeno que se fijaría por relámpagos volcánicos. En su caso no dieron ninguna aproximación cuantitativa para la cantidad de energía liberada por este fenómeno.

Utilizando la fórmula de Navarro-González *et al.* (1998) para la determinación de la cantidad de energía disponible por relámpagos volcánicos en la Tierra primitiva se obtuvo la cantidad de energía disponible por este mismo fenómeno en el Marte primitivo. Según los modelos de evolución térmica de Marte el flujo para el vulcanismo en los primeros mil millones de años varía monotónicamente de 10 a $1 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$ (Figura 1.3) (Schubert *et al.*, 1992). En este caso se utilizará la cantidad de $5 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$ Para calcular el flujo de masa

inyectada a la atmósfera consideraremos, como límite superior, que todo el material volcánico se convirtió en tefra. Mientras que para la Tierra la densidad del basalto es de $\sim 2900 \text{ kg m}^{-3}$, para Marte sería de $\sim 3200 \text{ kg m}^{-3}$, según se ha derivado de los análisis de los meteoritos SNC (Wilson and Head, 1994), por lo que $MF \sim 1.6 \times 10^{13} \text{ kg año}^{-1}$.

El valor para el potencial eléctrico y la relación carga masa serán aquellos medidos en erupciones plinianas terrestres donde fueron observados relámpagos. De las observaciones realizadas durante erupciones que presentaron relámpagos volcánicos, se deduce que los relámpagos se forman después de emisiones de tefra a alta velocidad (del orden de 100 m/s) y están confinados a la región más joven de la nube pliniana (Anderson *et al.*, 1965). Los relámpagos se generan durante el ascenso del material y mientras la mayor parte de éste se encuentra en el aire. En este caso, el material eyectado a altas velocidades puede ser considerado como un proyectil lanzado verticalmente. A una velocidad de 100 m/s, la altura máxima alcanzada por un proyectil (considerando la gravedad terrestre) será de un poco más de 500 m ($h = v_i^2/2g$), lo que coincide con las alturas observadas para nubes plinianas recién formadas a esta velocidad. El valor obtenido de esta forma se considera como un límite máximo, pues el ascenso de la nube pliniana se ve altamente influenciado por la entrada de aire a la pluma volcánica. La longitud máxima, L , de un relámpago será obtenida de $L = v_i/2g$. Según muestran las simulaciones numéricas de Wilson y Head (1994), las velocidades de eyección de las partículas en Marte serían 1.5 veces mayores que en la Tierra, lo que daría una velocidad de $\sim 150 \text{ m/s}$. En el modelo de Kusagani y Matsui (2000) esta velocidad no excedería los 150 m/s. Así pues, se considera como límite superior para la velocidad inicial de salida del material volcánico 150 m/s y por lo tanto $L_{Marte} = (150 \text{ m/s}) / (2 * 3.74 \text{ m/s}^2) \sim 3 \text{ km}$.

Los valores obtenidos para la energía depositada por relámpagos volcánicos en la Tierra y Marte primitivos se muestra en la Tabla 2.3. La energía liberada por relámpagos volcánicos en Marte primitivo como función del tiempo se muestra en la Figura 2.7.

Tabla 2.3 Comparación de la energía entregada por relámpagos volcánicos en Marte y la Tierra primitivos

	Tasa (J año^{-1})	Flujo superficial ($\text{J año}^{-1} \text{ km}^{-2}$)
Marte primitivo	7.7×10^{17}	5.3×10^3
Tierra primitiva	1.0×10^{19}	2.0×10^4

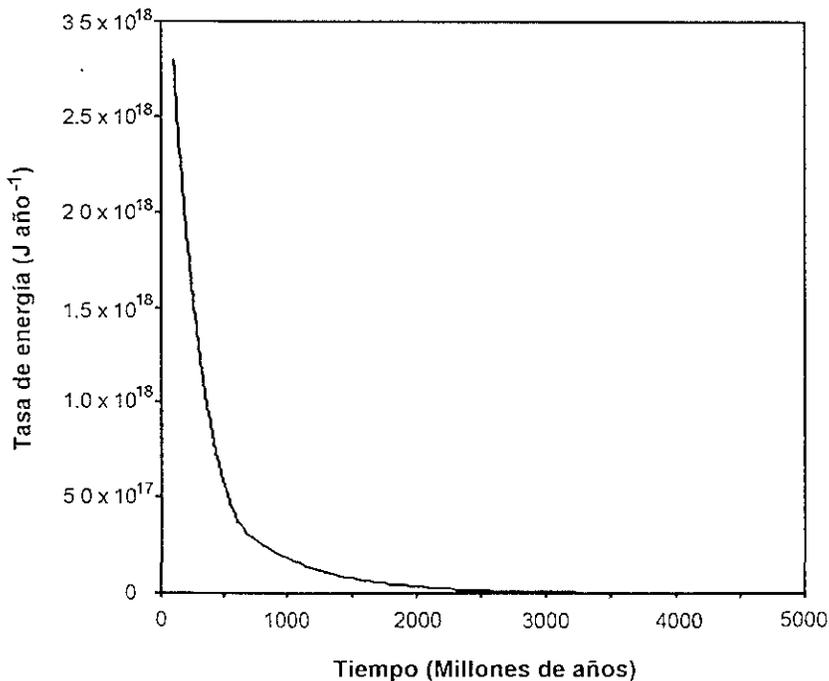


Figura 2.7. Tasa de energía por relámpagos volcánicos en Marte como función del tiempo. La gráfica se obtuvo a partir de la función mostrada en la Figura 1.3, que da el flujo de materiales volcánicos como función del tiempo derivada de un modelo térmico para Marte

Capítulo 3. Simulación Experimental

3.1. Simulación experimental de los relámpagos volcánicos en el Marte primitivo

Los primeros experimentos que se hicieron para estudiar la producción de moléculas orgánicas en condiciones prebióticas utilizaron descargas eléctricas o arcos generados por electrodos (*p. ej.* Miller, 1953). Los electrodos no sólo contaminan la muestra (Borucki *et al.*, 1985) sino que, además, parte de la energía que se pretende depositar en el gas se pierde a través de ellos, provocando el calentamiento de los electrodos. La técnica del Plasma Inducido por Láser (LIP, por sus siglas en inglés) ha demostrado ser la mejor para la simulación del plasma generado por el canal del relámpago pues, en este caso, la cantidad de energía depositada en el plasma depende sólo de la potencia del haz. Las mediciones espectrales del LIP en aire presentan una gran similitud con el espectro electromagnético generado por relámpagos en la Tierra (Borucki *et al.*, 1985).

Como se mencionó en el capítulo anterior los experimentos para simular los relámpagos volcánicos han utilizado diversos dispositivos. En el caso específico de los relámpagos volcánicos, esta es la primera simulación experimental en la que se utiliza la técnica del LIP. La Figura 3.1 muestra el diseño experimental utilizado para la simulación de relámpagos volcánicos en Marte. El plasma fue inducido enfocando un láser (Continuum, modelo Surelite II) de neodimio-itrinio-aluminio-granate (Nd-YAG), que opera a $\lambda=1.06 \mu\text{m}$ y una tasa de repetición de 10 Hz, con un pulso de 7 ns de duración y un haz de 6mm de diámetro. Para enfocar el láser se utilizó una lente plano convexa cubierta con una película antirreflejante con distancia focal de 10 cm. La muestra fue colocada en un reactor hecho a partir de un matraz de vidrio Pyrex de un litro, al que se le colocó una llave de teflón para

aislar la muestra. La energía depositada en el plasma se determinó por la diferencia entre la energía óptica de entrada del láser y la transmitida por el LIP.

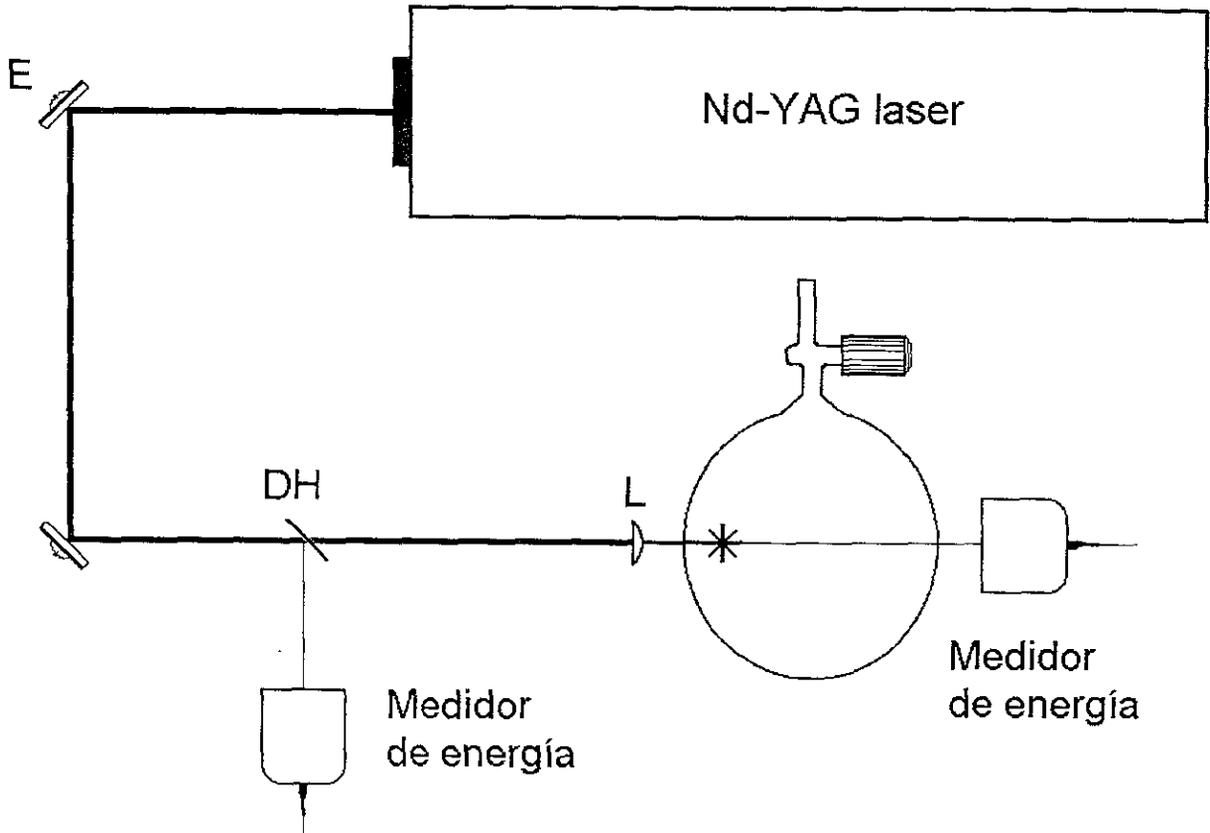


Figura 3.1 Esquema del dispositivo experimental utilizado para la simulación de relámpagos volcánicos en Marte. E= Espejo, DH= Divisor del Haz, L= Lente plano convexa.

La mezcla de gases volcánicos fue tomada del modelo de Kuramoto (1997), que se presentó en el capítulo 1. Se utilizó la mezcla generada a mayor presión, debido a que ésta tiene mayores probabilidades de haber quedado atrapada en el manto marciano, para ser degasada después por procesos volcánicos. Como se explicó en el capítulo 1, la razón entre el carbono y el nitrógeno en la componente magmática de Chassigny y las nakhlitas varía entre 11 y 28. Con el fin de estudiar el papel del contenido nitrógeno en los gases magmáticos se realizaron experimentos con razones de nitrógeno de 3 a 20. No fue posible simular mayores

carbono/nitrógeno (C/N) debido a que el porcentaje de nitrógeno resultaba menor al que se podía agregar con el dispositivo experimental.

Los gases utilizados para las mezclas fueron de ultra alta pureza ($\text{CH}_4=99.97\%$, $\text{H}_2=99.99\%$ y $\text{N}_2=99.99\%$) suministrados por Praxair, Inc. La mezcla contenía en todos los casos 10% de agua, metano, hidrógeno molecular y nitrógeno molecular. En la sección 3.2 se presentan las composiciones y la razón correspondiente de carbono-nitrógeno para cada mezcla irradiada. La mezcla anhidra fue mezclada en un contenedor utilizando un medidor digital de presión para controlar la cantidad de cada gas (Figura 3.2) y luego inyectada al reactor. El agua fue agregada a la presión de vapor (23 mbar a 19°C) para evitar su condensación en las paredes del reactor, lo que modificaría la composición de la mezcla. Para ello se mantuvo constante la temperatura en el laboratorio con un sistema de aire acondicionado. Puesto que el agua corresponde al 10% de la mezcla, la presión total de las muestras en todos los casos fue de 230 mbar.

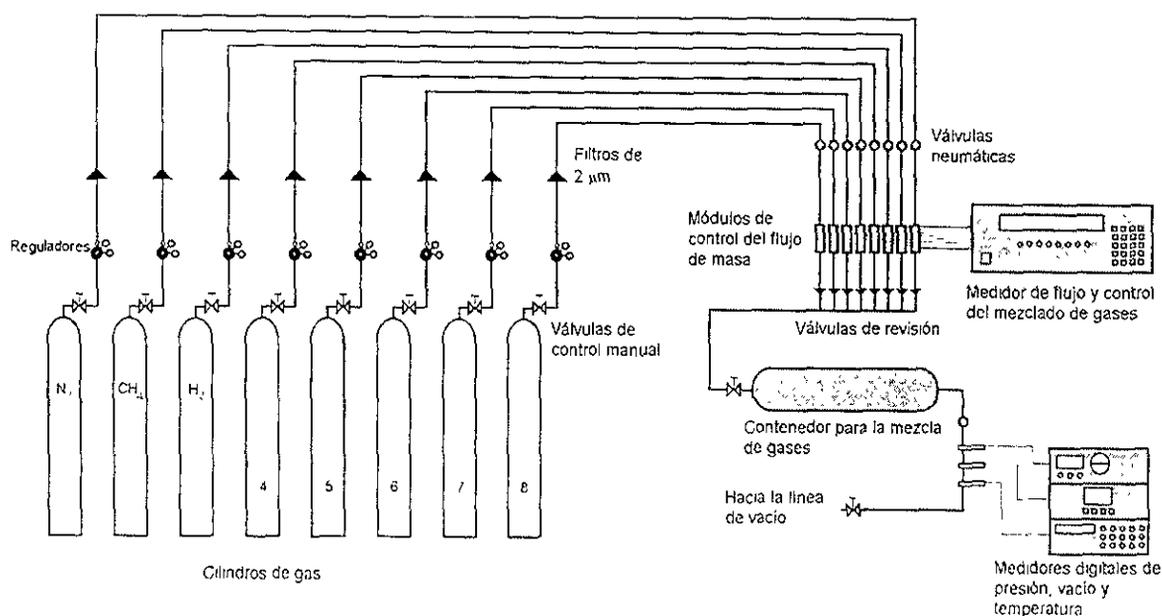


Figura 3.2. Esquema de la línea de gases para la preparación de la muestra.

Se conectó a la línea de vacío un contenedor con agua tridestilada y degasada, al igual que el reactor para la muestra. Las muestras fueron preparadas de la siguiente forma: se hizo un vacío de 10^{-3} mbar en el reactor para la muestra, después se abrió el reactor con el agua, llenando el otro con vapor de agua a 23 mbar. Ambos reactores se cerraban para hacer vacío en la línea y se procedía a agregar la mezcla anhidra. Para ello se llenó la línea de vacío por arriba de la presión final requerida. El reactor para la muestra se abrió rápidamente, permitiendo la entrada de la mezcla anhidra. Este proceso fue repetido hasta alcanzar la presión total de 230 mbar. Las muestras se irradiaron 3, 5, 7.5, 10 y 12.5 minutos con una energía de entrada de 308 mJ, en promedio se depositó ~90% de esta energía en el plasma. Para cada mezcla se realizó una irradiación de 30 min., que fue condensada antes de la inyección con el fin de detectar productos de menor abundancia.

Debido a que el ambiente de las plumas volcánicas está constituido en un buen porcentaje por ceniza volcánica, su papel fue analizado a partir de la ablación de basalto con láser. El reactor utilizado para esos experimentos se muestra en la Figura 3.3. La muestra volcánica fue donada por el Dr. David R. Sherrod del Hawaiian Volcano Observatory del US Geological Survey. El basalto fue tomado de un tubo de lava a 682 m de altura del volcán Kilauea en Hawai, la muestra fundida se extrajo con ayuda de un recipiente de acero inoxidable y sumergida en agua para que se enfriara inmediatamente. Las muestras para irradiar fueron preparadas tal como se explicó anteriormente, a 230 mbar y se irradiaron durante 5 minutos. El reactor se coloca en el arreglo experimental mostrado en la Figura 3.1 de tal manera que el láser es enfocado sobre el basalto. Durante la ablación se genera un polvo fino que se deposita en las paredes del reactor, parte de este polvo queda impregnado de manera permanente, lo que eventualmente reduce la transparencia del reactor y por lo tanto la

cantidad de energía proveniente del láser que penetra a él. Por esta razón los experimentos se limitaron a 3 irradiaciones de 5 min para cada mezcla.

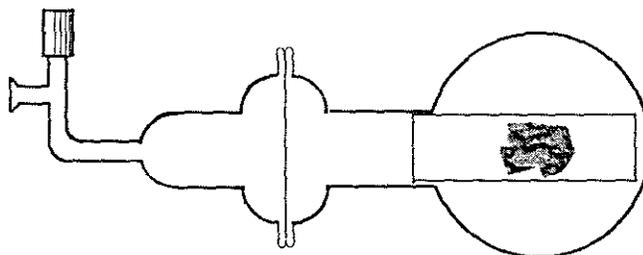


Figura 3.3. Reactor para ablación de basalto. El reactor está compuesto de dos partes, ambas de vidrio Pyrex, que se unen con una pinza de presión (no mostrada). El basalto se coloca sobre una placa de vidrio y se sostiene con alambres de cobre (no mostrados) en los extremos.

3.1.1. Análisis de las muestras

Para el análisis de las muestras se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard (HP) serie 5890 acoplado a un detector de infrarrojo HP (modelo 5965) y un espectrómetro de masas de cuadrupolo HP (5989B), equipado con modos de impacto electrónico e ionización química. Un esquema del equipo es presentado en la Figura 3.4. La resolución del espectrómetro de masas es de 1 *uma* y su intervalo espectral va de 10 a 20,000 *m/z*. El detector de infrarrojo tiene una resolución de 4 números de onda y un intervalo espectral de 4,00 a 500 cm^{-1} . La temperatura de las interfases (Fig. 3.4), así como de la celda del detector de infrarrojo es de 250° C.

Con el fin de aumentar la sensibilidad de los métodos analíticos se utilizó el método de monitoreo selectivo de iones (MSI). Para seleccionar los iones se realizó previamente un análisis con un barrido de iones de 10 a 80 *m/z*. Los iones seleccionados fueron aquellos comunes a los productos del LIP: 26, 27, 39, 40, 41, 50, 52, 54, 66 y 78. Los compuestos principales son hidrocarburos (Fig. 3.5) y un depósito amarillo que aún no ha sido caracterizado. En la Figura 3.5 se presentan los cromatogramas para las muestras de 10% de

N₂ irradiadas durante 5 minutos y la irradiada durante 30 min. Los productos obtenidos para todos los porcentajes de N₂ fueron los mismos, incluyendo las muestras con basalto.

Los compuestos se identificaron por su espectro de masas y/o su espectro infrarrojo. Para la presente investigación, el énfasis fue puesto en los productos nitrogenados. El único que se encontró en las muestras no condensadas e irradiadas de 3 a 12.5 min., fue el ácido cianhídrico (HCN) que, como se explicará en el capítulo 4, resulta muy importante para la química prebiótica. Los espectros de masas e infrarrojo con los que se identificó el HCN se presentan en la Figura 3.6.

En las muestras irradiadas por 30 min. se identificaron compuestos oxigenados que no fueron detectados en las muestras con menos tiempo de irradiación, etanonitrilo y metanonitrilo.

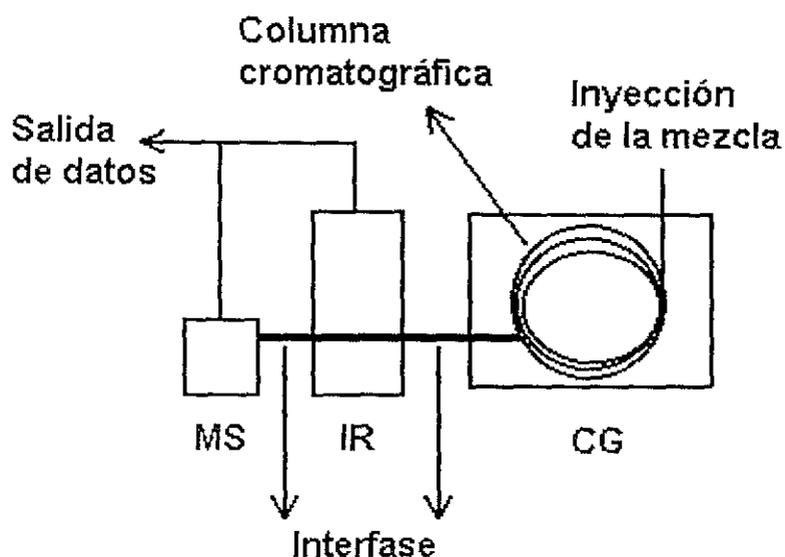


Figura 3.4. Esquema del equipo de análisis utilizado para la identificación de los productos en las simulaciones de relámpagos volcánicos. CG = Cromatógrafo de gases, IR = Detector de infrarrojo, MS = Espectrómetro de masas.

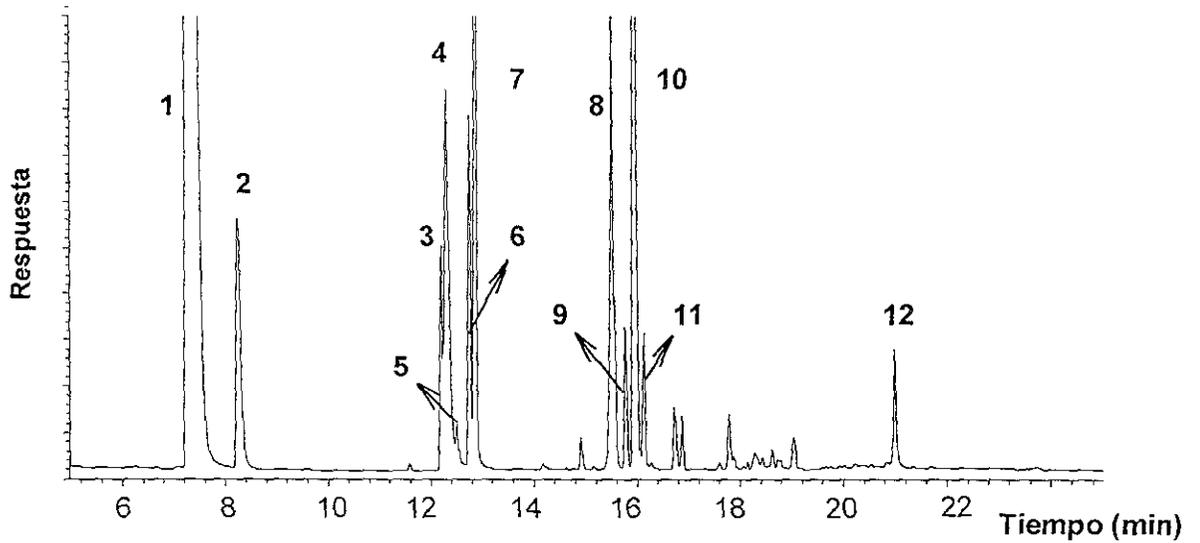


Figura 3.5a. Separación cromatográfica de los productos para una irradiación con láser durante 5 minutos de una mezcla de CH_4 (58%), H_2 (22%), H_2O (10%) y N_2 (10%) a 230 mbar. La escala para las Figuras 3.5a y 3.5b es la misma. La identificación de los picos se presenta en la siguiente página.

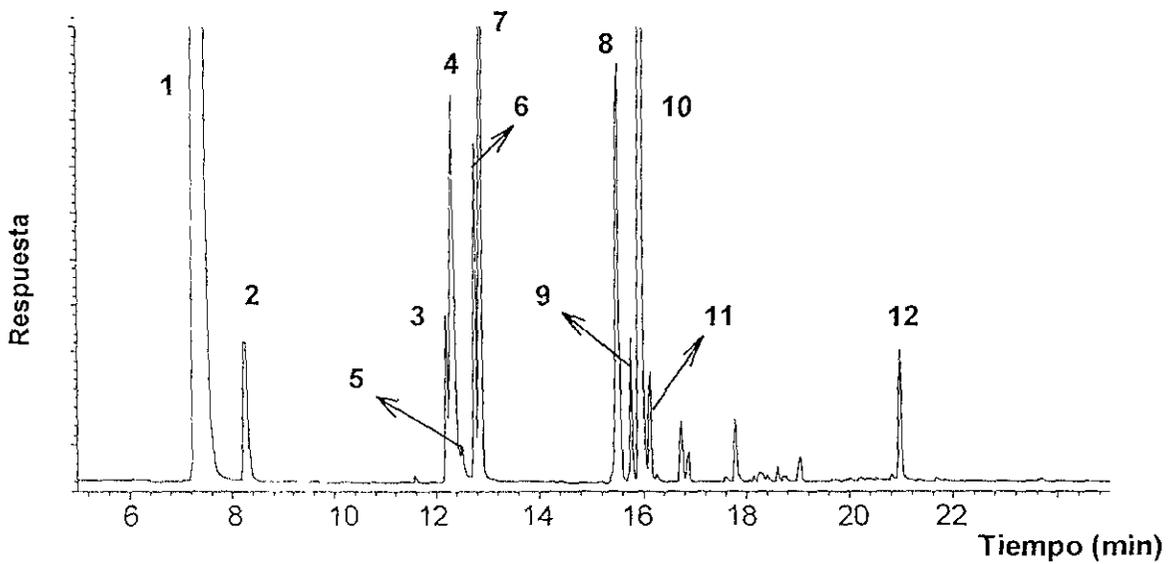


Figura 3.5b Separación cromatográfica de los productos para ablación de basalto con láser durante 5 minutos en una atmósfera de CH_4 (58%), H_2 (22%), H_2O (10%) y N_2 (10%) a 230 mbar. La escala para las Figuras 3.5a y 3.5b es la misma. La identificación de los picos se presenta en la siguiente página.

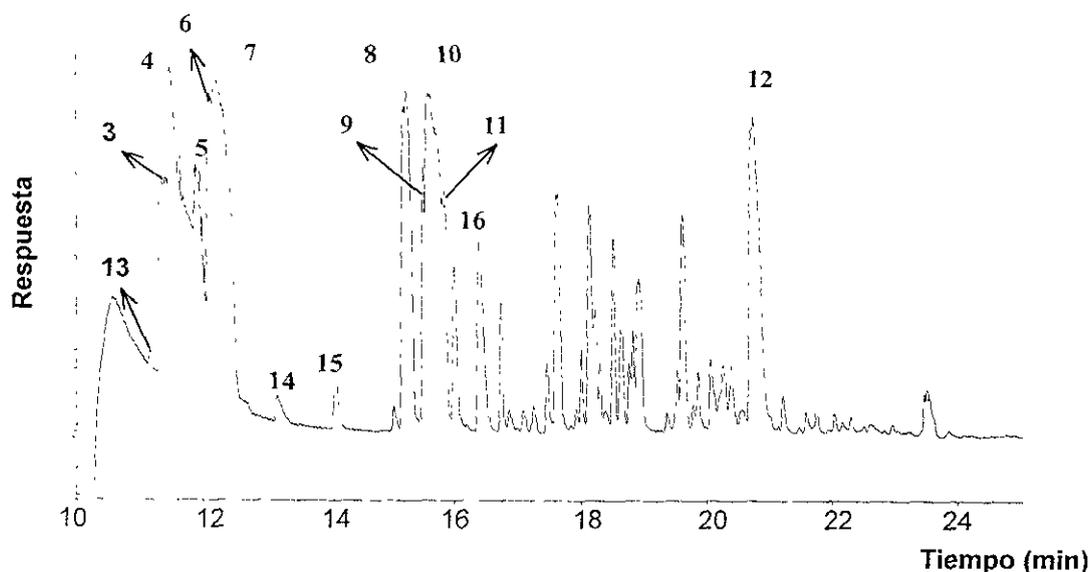


Figura 3.5c. Separación cromatográfica de los productos de la irradiación con láser durante 30 minutos de una mezcla de CH_4 (58%), H_2 (22%), H_2O (10%) y N_2 (10%) a 230 mbar. La muestra fue condensada antes de ser inyectada.

Figura 3.5. Cromatogramas MSI (ver texto) de los productos de la simulación de relámpagos volcánicos para Marte primitivo con 10% de N_2 . Identificación de los picos: 1. Acetileno+etileno; 2. Etano; 3. Propeno; 4. Ácido cianhídrico; 5. Propano; 6. 1,2-propadieno; 7. Propino; 8. 1-buten-3-ino; 9. 1-butino; 10. 1,3-butadieno; 11. 2-butino; 12. Benceno; 13. Etanonitrilo; 14. Metanol; 15. Acetaldehído; 16. Acetonitrilo. Condiciones cromatográficas: columna PoraPLOT Q de sílice fundida ($27.5 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$). Gas acarreador (He): 1.2 ml min^{-1} . Programa de temperatura: isoterma a 30°C durante 4 min, aumento de temperatura a razón de $13^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta los 240°C , isoterma a 240°C durante 5.62 min. Razón de división de flujo: 10.08:1.

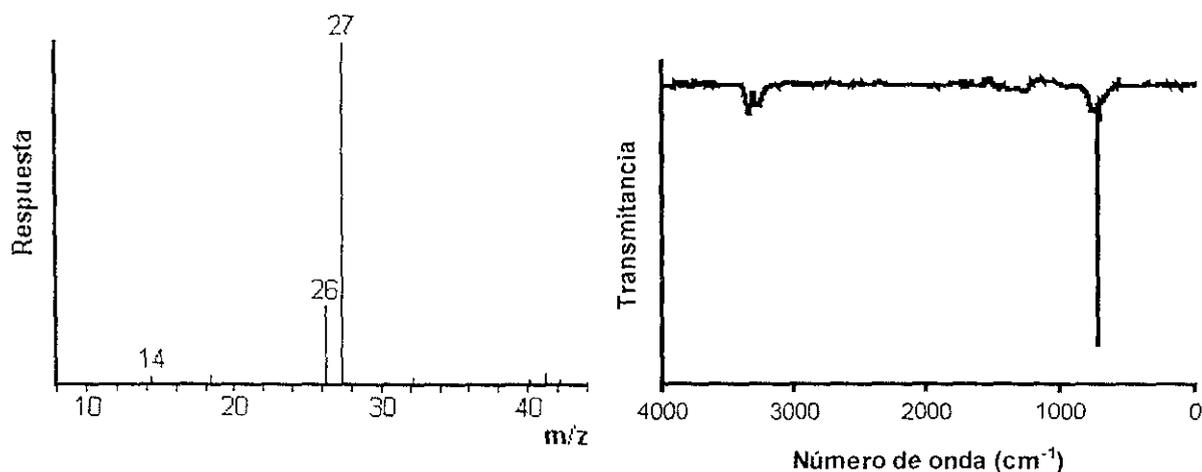


Figura 3.6. Espectros de masas e infrarrojo del HCN. El espectro de masas fue obtenido por impacto electrónico a 70 eV, el peso molecular del HCN es 27, el fragmento con m/z - 26 se produce cuando el HCN pierde el átomo de hidrógeno, mientras que el fragmento con m/z - 14 corresponde al nitrógeno. El espectro de infrarrojo del HCN contiene máximos en 713 , 3220 y 3242 cm^{-1} . Se sintetizó ácido cianhídrico en el laboratorio con el fin de obtener un espectro patrón en infrarrojo, el cual coincidió perfectamente con el aquí presentado.

3.2. Resultados y discusión

Las áreas de los picos obtenidos en el cromatograma son directamente proporcionales a la abundancia de cada producto. La proporcionalidad correspondiente se obtuvo a partir de una mezcla con abundancia conocida de acetileno y etileno (pico 1 en la Figura 3.5). No fue posible sintetizar HCN en cantidades controladas para realizar la calibración con este compuesto, por lo que su abundancia fue calculada considerando la calibración para acetileno (Figura 3.7).

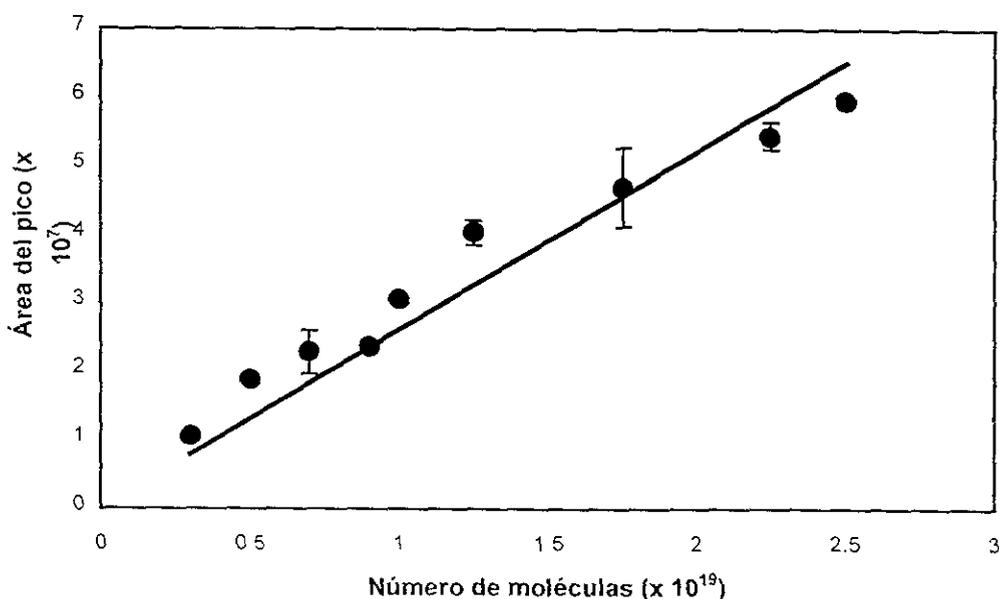


Figura 3.7. Curva de calibración para el acetileno y el etileno (pico 1 en la Fig. 3.5). La línea ajustada por mínimos cuadrados tiene una pendiente de 2.61×10^{12} (moléculas de acetileno + etileno por unidad de área)⁻¹ y ordenada al origen igual a cero.

Con el fin de escalar los resultados se obtuvo el rendimiento energético del HCN, que corresponde a la pendiente de la gráfica de energía en función del número de moléculas de HCN (Figura 3.8). La energía total depositada en el plasma se obtiene multiplicando la energía por pulso por la frecuencia del haz (10 Hz) por el tiempo de irradiación. La composición de la mezcla y los rendimientos energéticos de HCN para cada caso se resumen en la Tabla 3.1 y se

grafican en la Figura 3.9. Puede verse que hay un comportamiento lineal en el rendimiento de HCN como función del porcentaje de nitrógeno molecular en la mezcla.

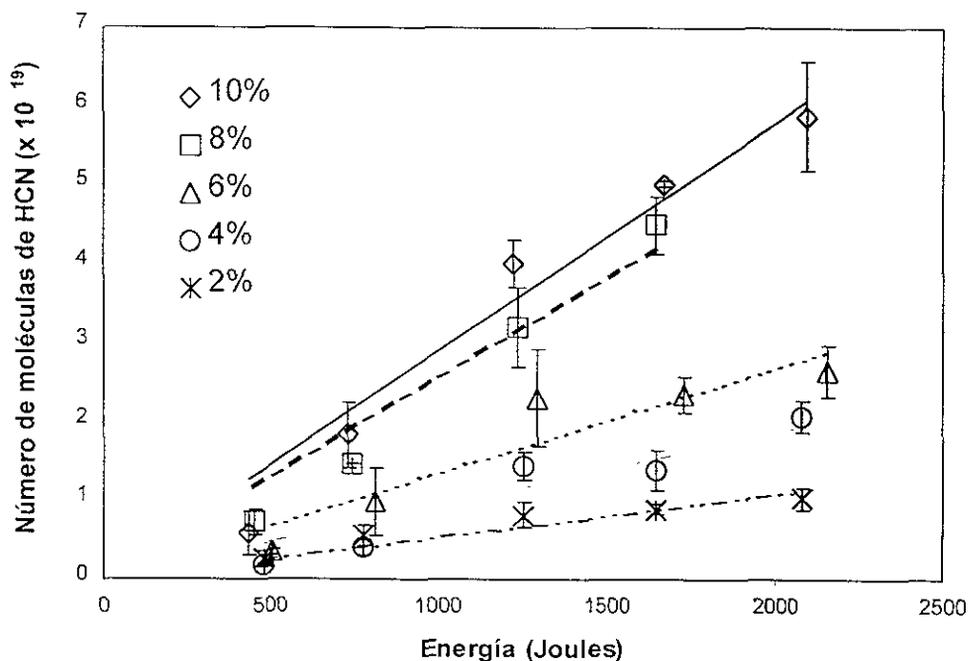


Figura 3.8. Gráficas para obtener los rendimientos energéticos de HCN para diferentes proporciones de N₂. Las pendientes de las líneas ajustadas por mínimos cuadrados son los rendimientos energéticos presentados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición de las muestras para la simulación de los ambientes volcánicos de Marte primitivo.

C/N _{atómico}	CH ₄ (%)	H ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂ (%)	Rendimiento energético de HCN (moléculas J ⁻¹)
3	58	22	10	10	$(2.8 \pm 0.51) \times 10^{16}$
4	59.3	22.7	10	8	$(2.6 \pm 0.51) \times 10^{16}$
5	61	23	10	6	$(1.3 \pm 0.42) \times 10^{16}$
8	62.2	23.8	10	4	$(9.3 \pm 0.14) \times 10^{15}$
20	64	24	10	2	$(5.0 \pm 0.12) \times 10^{15}$

Capítulo 4. Nitrógeno en Marte

4.1. Fijación de nitrógeno en la Tierra prebiótica

Debido a que el nitrógeno es un elemento esencial para los seres vivos, el estudio de las fuentes de nitrógeno es fundamental en la química prebiótica. De la cantidad total de nitrógeno existente en la Tierra, el 80% se halla en la atmósfera en forma de nitrógeno molecular (N_2) que no puede ser metabolizado por la mayoría de los seres vivos y requiere ser fijado (ver Introducción). El conocimiento sobre la Tierra primitiva nos permite delimitar los procesos que dieron lugar a la fijación del nitrógeno antes del origen de la vida, así como esbozar los procesos que pudieron operar en otros planetas de tipo terrestre.

El nitrógeno es degasado por los volcanes en forma de N_2 , por lo que ésta fue la forma inicial de nitrógeno en la atmósfera prebiótica. Conforme el planeta se fue desarrollando, muchos procesos abióticos produjeron otras formas de nitrógeno (Macinelli y McKay, 1988), que son resumidas en la Tabla 4.1. La atmósfera primitiva estaba constituida principalmente por CO_2 y N_2 , siendo la presión parcial de este último de aproximadamente de 1 atm (Macinelli y McKay, 1988). Considerando los resultados presentados en la Tabla 4.1, la mayoría de las fuentes de nitrógeno fijado produjeron NO. A partir de óxido nítrico se produce ácido nitroso (HNO) a través de las reacciones:



donde M es cualquier constituyente atmosférico.

El HNO formado en la atmósfera primitiva se depositaría en la hidrosfera donde formaría H^+ y NO^- . En solución acuosa el NO^- reacciona consigo mismo o con NO para

formar N_2O_2^- , N_3O_3^- y sus ácidos conjugados. Estas especies decaen rápidamente en N_2 , NO_2^- , y NO_3^- . Todas estas reacciones darían lugar a una alberca de NO_2^- y NO_3^- en la superficie de la Tierra primitiva. Debido a la ausencia de mecanismos de reciclaje, estos compuestos se acumularían en el océano primitivo (Macinelli y McKay, 1988).

Tabla 4.1. Estimaciones en orden de magnitud de la tasa de fijación de nitrógeno en la Tierra primitiva por fuentes endógenas y exógenas (Navarro-González *et al.*, 2000).

Fuentes	Flujo (J año^{-1})	Especies químicas	Tasa (g año^{-1})
Exógenas :			
Cometas		HCN/ $\text{NH}_3 \approx 1$	10^7
		Orgánicos complejos de N	10^6
Partículas de polvo interplanetario		Orgánicos complejos de N	10^{10}
Endógenas:			
Rayos cósmicos	2.3×10^{17}	NO	$10^9 - 10^{10}$
Actividad eléctrica en tormentas			
Descargas corona*	5.0×10^{17}	NO, N_2O	10^9
Descargas relámpago	1.0×10^{18}	NO	10^{12}
Plumas postimpacto	1.0×10^{20}	NO	10^{12}
Rayos ultravioleta			
$\lambda < 200 \text{ nm}$	6.0×10^{20}	átomos de N	$\geq 10^{13} - 10^{14}$
Calor volcánico			
Sistemas aéreos			Sin fijación de N
Sistemas hidrotermales		NH_3	$10^{10} - 10^{12}$
Relámpagos volcánicos	1.0×10^{19}	NO	$10^{12} - 10^{13}$

* Tasa reportada en comunicación personal con D. Nna Mvondo.

Las partículas de polvo interplanetario resultan la fuente más abundante de nitrógeno fijado en la forma de materiales orgánicos complejos, mientras que la contribución de los cometas resulta muy modesta en términos del inventario global de nitrógeno fijado. En ambos casos el aporte de estas fuentes resulta órdenes de magnitud por debajo del predicho para las fuentes endógenas. La producción de nitrógeno atómico por radiación UV, es por mucho la

fuelle más importante de nitrógeno reactivo. Sin embargo, para resultar útiles a la química prebiótica, estos átomos deben ser transportados a la estratosfera, donde requerirían radicales de metileno para formar HCN. El flujo de las especies activas de nitrógeno desde la termosfera a la estratosfera requiere una fuente de CH₄ que no es factible. En la ausencia de CH₄, el nitrógeno atómico es reconvertido en nitrógeno molecular a través de la reacción:



Por lo tanto la fuente más importante de nitrógeno fijado para la Tierra primitiva serían los relámpagos volcánicos (Navarro-González *et al*, 2000).

4.2. Nitrógeno en Marte

Actualmente la presión de N₂ en la atmósfera marciana es de 0.2 mbar, es decir 400 veces menor que en la superficie de la Tierra. Como se muestra en la Tabla 4.2, las estimaciones de la cantidad inicial de nitrógeno varían considerablemente, pero aún las más altas son pequeñas en comparación con la abundancia de este compuesto en la Tierra (McKay y Stoker, 1989).

El nitrógeno inicial, proveniente del degasamiento de los volcanes, fue afectado por procesos de pérdida hacia el espacio exterior y la formación de nitratos en la *regolita*, lo que disminuyó el nitrógeno atmosférico hasta el valor actual. En la Figura 4.1 se muestran de manera esquemática los procesos que influyeron en la cantidad de nitrógeno atmosférico.

Tabla 4.2. Inventario total de nitrógeno atmosférico en Marte (McKay y Stoker, 1989).

	N_2 (mbar)	Nota
Atmósfera actual	0.2	Únicamente la atmósfera
Escalando cantidades terrestres	300	cantidad igual, g/g
Rasool y LeSargeant (1977)	3.1	^{36}Ar , condritas ordinarias
Anders y Owen (1977)	2-8	K, ^{40}Ar , $^{36}Ar/^{40}Ar$
McElroy <i>et al.</i> (1977)	21.5	$^{14}N/^{15}N$
Clark y Baird (1979)	8.6	^{40}Ar , "exceso de volátiles"
Pollack y Black (1979)	6.6-66	N, gases nobles, datos de Venus
Carr (1986)	100-300	geomorfología
Dreibus y Wänke (1987)	33	meteoritos SNC, Cl marciano
Greeley (1987)	>11	solamente vulcanismo

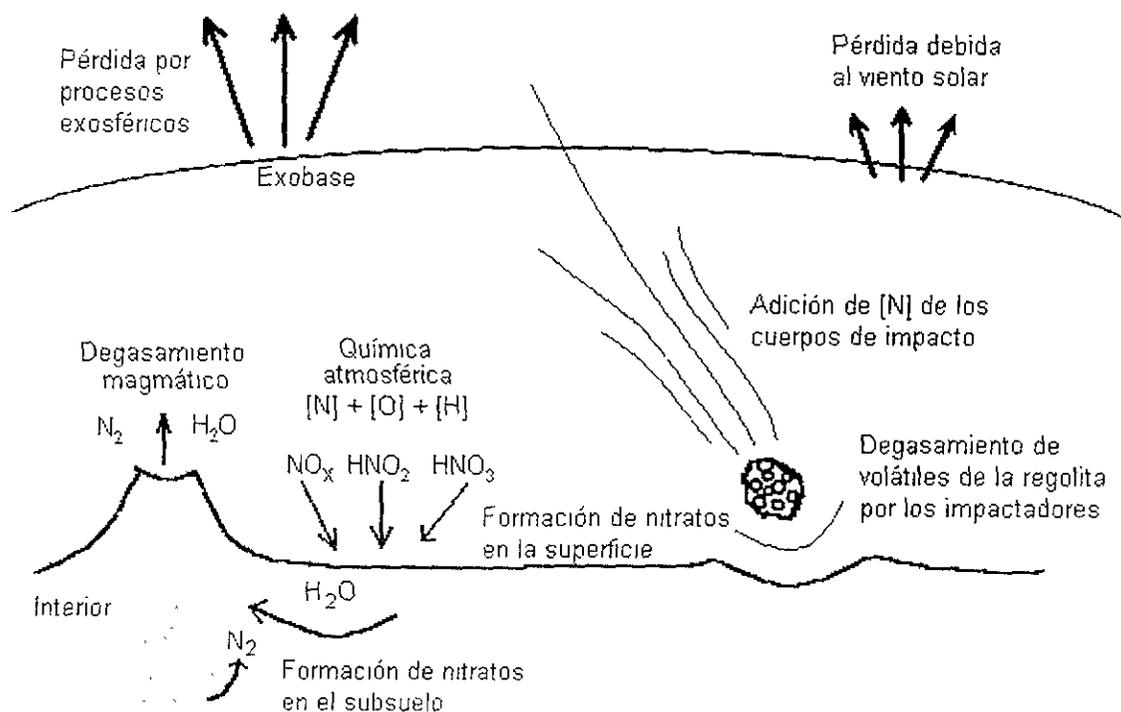


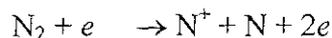
Figura 4.1 Diagrama esquemático de algunas de los procesos que pusieron incidir en el nitrógeno atmosférico de Marte durante su historia geológica (Grady *et al.*, 1995)

Las misiones Viking y Pathfinder no detectaron nitratos en sus mediciones, sin embargo pequeñas cantidades fueron encontradas en los meteoritos SNC (17-1250 ppb de N) (Grady *et al.*, 1995). Debido a que los nitratos son sales altamente solubles y que Marte tuvo agua en el pasado, no es de sorprender que estos no se hayan encontrado en las muestras tomadas en su superficie (Grady, *et al.*, 1995). Es posible que las sales disueltas en agua hayan penetrado en la regolita marciana, siendo movilizadas y redepositadas en una capa bajo la superficie, o bien se hayan congelado en los hielos permanentes (Grady *et al.*, 1995). Haciendo un análogo con la Tierra, Fanale (1976) calcula que la regolita marciana puede contener $\sim 3 \times 10^2 \text{ g cm}^{-2}$ en nitratos, lo que correspondería al 0.1% en peso de la regolita, suponiendo que ésta tiene 2 km de espesor alrededor de todo el planeta. Otro modelo predice que la capa de nitratos acumulados durante 4.5×10^9 años es de aproximadamente 0.3 cm de grueso alrededor de toda la superficie. Estos nitratos se formarían a partir de NO_x , HNO_2 , y HNO_3 , los cuales estarían presentes en la atmósfera baja de Marte debido a procesos fotoquímicos (Yung *et al.*, 1977).

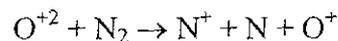
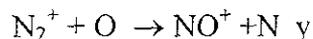
Por otro parte, los procesos que dan lugar a la pérdida de nitrógeno hacia el espacio son: escape fotoquímico, escape de Jeans, escape por eyección de partículas (sputtering) y erosión por impacto (Jakosky y Jones, 1997). El escape fotoquímico se debe a procesos como la fotodisociación, la ionización fotodisociativa, ionización por impacto de electrones, reacciones ión-molécula y recombinación disociativa. Las tres primeras reacciones son directamente proporcionales al flujo solar UV. Las reacciones que caracterizan a cada uno de ellos se presentan a continuación



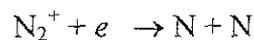
Ionización por impacto de electrones



Reacciones ión-molécula



Recombinación disociativa



Tanto la ionización por impacto electrónico como ésta última reacción son proporcional a la densidad de electrones, que depende de la raíz cuadrada del flujo solar y de la densidad de N_2^+ (Jakosky *et al.*, 1994).

El escape de Jeans sucede cuando la velocidad de una molécula debida a su energía térmica supera la velocidad de escape del planeta (Lewis y Prinn, 1984). Por otra parte, la remoción por sputtering se presenta cuando iones calientes de oxígeno (O^+) producidos arriba de la exobase son “recogidos” por el campo magnético interplanetario y enviados a la exosfera, donde imparten suficiente energía cinética a las especies neutras como para permitir su escape al espacio exterior (Luhmann *et al.*, 1992; Luhmann y Bauer, 1992). Debido a sus grandes masas relativas, los iones recogidos pueden transferir alrededor del keV de energía a las especies exosféricas. Esta cantidad es lo suficientemente grande como para remover átomos más pesados como el Ar (Jakosky *et al.*, 1994) o moléculas como CO_2 y H_2O , removiendo los átomos que las constituyen (Luhmann *et al.*, 1992). El flujo en el extremo UV influye tanto en las especies iónicas de la atmósfera superior de Marte como en la potencia de la interacción con el viento solar. Se calcula que para una atmósfera inicial de 1 bar de CO_2 debió perderse cerca de 5 veces de la abundancia de N_2 con respecto a la actual debido a procesos fotoquímicos. (Jakosky *et al.*, 1994).

La acción de los impactadores en la atmósfera tiene un doble papel, por un lado pueden liberar gases durante la formación del planeta, contribuyendo a la formación de la atmósfera

inicial (Hutchins y Jakosky, 1996). Sin embargo, también pueden provocar la pérdida de volátiles por un proceso llamado erosión por impacto. Durante la entrada del impactador, parte de su energía cinética es depositada en la atmósfera que lo rodea, si la energía es suficientemente grande para acelerar las partículas atmosféricas a velocidades mayores que la de escape, entonces una porción significativa de la atmósfera se pierde en el espacio exterior. (Hutchins y Jakosky, 1996). Los impactos pudieron remover entre el 50 y el 90% de la atmósfera presente en la época temprana (Jakosky y Phillips, 2001). La evidencia isotópica y las mediciones magnéticas indican que los procesos como el sputtering, pudieron ser importantes después de los 3.9 Ga, coincidiendo con el cambio climático que se infiere de la geología (Jakosky y Phillips, 2001).

4.2.1. Fijación de nitrógeno por relámpagos volcánicos

De los resultados experimentales se obtuvo una relación lineal entre el porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases volcánicos y el rendimiento de ácido cianhídrico (ver capítulo 3). Considerando el rango de la razón carbono-nitrógeno obtenido de los análisis de los meteoritos marcianos, el rendimiento de HCN estaría entre $(5.3 \pm 1.3) \times 10^{15}$ y $(9 \pm 2.2) \times 10^{16}$ moléculas de HCN J^{-1} . Esto implica una producción de $\sim(2-3) \times 10^{11}$ g $año^{-1}$ de HCN, considerando que la energía liberada por relámpagos volcánicos en el Marte primitivo pudo ser de $\sim 7.7 \times 10^{17}$ J $año^{-1}$ (ver Capítulo 2).

4.2.2. Otras fuentes de nitrógeno fijado en el Marte primitivo

Con la finalidad de determinar la relevancia de los relámpagos volcánicos en la producción de nitrógeno fijado, se calcularon otras posibles fuentes para el Marte primitivo. Los resultados se resumen en la Tabla 4.3 y se detallan a continuación las consideraciones

hechas en cada caso. Una discusión detallada de la relevancia de cada fuente se encuentra en la sección 4.4.

Tabla 4.3. Estimaciones en orden de magnitud de la tasa de fijación de nitrógeno en el Marte primitivo por fuentes endógenas y exógenas.

Fuentes	Flujo ($J \text{ año}^{-1}$)	Especies químicas	Tasa ($g \text{ año}^{-1}$)
Exógenas :			
Cometas		HCN/NH ₃ \approx 1	10^8
		Orgánicos complejos de N	10^7
Partículas de polvo interplanetario		Orgánicos complejos de N	10^9
Endógenas:			
Rayos cósmicos	7×10^{16}	NO	$10^8 - 10^9$
Actividad eléctrica en tormentas			
Descargas corona	6×10^{16}	NO, N ₂ O	10^7
Descargas relámpago	2×10^{17}	NO	$10^{10} - 10^{11}$
Plumas postimpacto	4×10^{15}	NO	10^8
Rayos ultravioleta			
$\lambda < 200 \text{ nm}$	7×10^{19}	átomos de N	$\geq 10^{12}$
Calor volcánico			
Sistemas aéreos	7×10^{18}		Sin fijación de N
Relámpagos volcánicos	8×10^{17}	HCN	10^{11}

4.2.2.1. Entrega de nitrógeno fijado por impactadores

Durante la época del bombardeo pesado, una gran cantidad de impactadores pudieron proveer a la Tierra y a Marte de elementos biogénicos (Chyba y Sagan, 1992). Estos incluyen a las partículas interplanetarias que son lo suficientemente pequeñas como para ser desaceleradas suavemente en la atmósfera y los meteoritos que son lo suficientemente grandes para evitar la ablación total, pero tan pequeños como para desacelerarse substancialmente durante su caída. Algunos impactadores se fragmentan violentamente en su paso por la atmósfera: en estos casos se ha visto que algunos trozos de tamaños milimétricos conservan

sus núcleos sin alteración térmica, manteniéndolos sus compuestos orgánicos (Chyba y Sagan, 1992).

A partir de un modelo numérico, se ha calculado que los impactadores con radios mayores de 100 m no pudieron ser suficientemente aerofrenados durante su entrada a la Tierra, por lo que sus materiales orgánicos no sobrevivirían al impacto (Chyba *et al.*, 1990). Dichos cálculos consideran una atmósfera de 10 bar de CO₂ y que la velocidad de los impactadores es de 18 a 23 km s⁻¹. Estos resultados no son directamente escalables a las condiciones del Marte primitivo debido a que la velocidad promedio de los impactadores sería menor para este planeta (10 km s⁻¹ según Melosh y Vickery, 1989), lo que haría más probable la sobrevivencia del material del impactador.

Pierazzo y Chyba (1999) calcularon la posibilidad de que un impactador de 2 km de diámetro sobreviviera la entrada a la atmósfera marciana actual, encontrando que habría una sobrevivencia sustancial de algunos aminoácidos en impactos cometarios, mientras que en los impactos por asteroides la sobrevivencia no resulta significativa. Los resultados para la Tierra muestran que, a mayor presión atmosférica, son más grandes los objetos que pueden sobrevivir, dada una misma velocidad de entrada y composición del impactador (Chyba *et al.*, 1990). Esto implica que los objetos que pudieron sobrevivir la entrada a Marte debieron ser más grandes que los analizados por Pierazzo y Chyba (1999). Sin embargo, dado que este es el único trabajo acerca de la sobrevivencia de material orgánico de impactadores de gran tamaño para Marte, sus resultados serán utilizados para tener una primera aproximación del material cometario entregado en Marte durante su etapa temprana.

El núcleo de un cometa de 2 km de diámetro tiene una masa de 4.2×10^{12} kg, considerando que su densidad es de 1 g cm⁻³. La masa acumulada por Marte en impactadores con masas menores a $m_{m,c}$ con respecto al tiempo está dada por (Melosh y Vickery, 1989).

$$M(t) = \frac{a}{1-b} (1 + B e^{-\lambda(t-46)}) m_{max}^{1-b} \text{ kg}^b \text{ año}^{-1} \quad (4.4)$$

siendo $a=0.071$, $\lambda = 4.53 \text{ Gyr}^{-1}$, $b = 0.47$ y $B = 2300$ (Melosh y Vickery, 1989). Para $m_{max} = 4.2 \times 10^{12} \text{ kg}$, la tasa de agragación hace 4×10^9 años sería de $4.7 \times 10^7 \text{ kg año}^{-1}$. Según las estadísticas para impactadores, aproximadamente el 10% de esta masa provendría de cometas (Chyba y Sagan, 1992). Además, se ha medido que la cantidad de materia orgánica en cometas es de 14% (Chyba y Sagan, 1992), de la cual aproximadamente el 10% estaría en forma de HCN, otro 10% de amoniaco (Delsemme, 1991) y el 1% contendría compuestos orgánicos nitrogenados más complejos, como aminoácidos (Chyba y Sagan, 1992; Chyba *et al*, 1990), por lo que los cometas aportarían alrededor de $1.3 \times 10^8 \text{ g año}^{-1}$ de HCN y NH_3 y $6.6 \times 10^6 \text{ g año}^{-1}$ de compuestos orgánicos nitrogenados complejos.

4.2.2.2. Partículas de polvo interplanetario

Debido a que la masa de Marte es menor a la de la Tierra, la distribución de velocidades de entrada para las partículas de polvo interplanetarias (IDP) es más baja. Esto permite que las partículas más grandes se desaceleren en la atmósfera marciana sin experimentar un calentamiento severo, lo que aumenta su probabilidad de sobrevivencia con respecto de las que penetran en la Tierra con el mismo tamaño y velocidad. Flynn y McKay (1990) calculan la cantidad de IDPs que sobreviven al entrar a Marte dadas las condiciones atmosféricas actuales. A partir de estos resultados, Flynn (1996) calcula la cantidad de materia orgánica que no se altera por el calentamiento durante la entrada, considerando que una fracción del material meteorítico es incorporado a Marte sin alcanzar la temperatura a la que se piroliza la materia orgánica. Flynn obtiene que el flujo de partículas calentadas por debajo de los 900 K durante la entrada a la atmósfera es de $2.4 \times 10^9 \text{ g año}^{-1}$. El contenido de carbono

en los IDPs recolectados en la estratosfera de la Tierra es del 10% a 12% en masa. Tomando el valor del 10%, entonces el carbono inalterado que penetra actualmente a la atmósfera de Marte es de $2.4 \times 10^8 \text{ g año}^{-1}$ (Flynn, 1996).

La cantidad de nitrógeno en las partículas de polvo del cometa Halley representa el 5% de la fracción de materia orgánica (Delsemme, 1991), esto implica que actualmente se agregarían a Marte $1.2 \times 10^7 \text{ g año}^{-1}$ de compuestos complejos de nitrógeno.

Aunque no se sabe si la tasa de IDPs se ha mantenido constante en el tiempo, Chyba y Sagan (1992) suponen que su población en el tiempo varía de la misma forma que los grandes impactadores y calculan el carbono orgánico agregado a la Tierra con respecto al tiempo utilizando la fórmula:

$$m(t) = m(0)f(t) \quad (4.5)$$

que se utiliza para los grandes impactadores, donde $m(0)$ es la tasa actual de acreción de materia orgánica por IDPs y para Marte (Melosh y Vickety, 1989):

$$f(t) = 1 + 2300(e^{-4.53(t-4.6)} - 1) \quad (4.6)$$

De esta ecuación se obtiene que $1.8 \times 10^9 \text{ g año}^{-1}$ de nitrógeno pudieron haber caído en Marte hace 4×10^9 años.

4.2.2.3. Rayos cósmicos

En la Tierra actual los rayos cósmicos producen $(2-8) \times 10^{10} \text{ g año}^{-1}$ de óxido nítrico (NO) (Nicolet, 1975). Este valor está relacionado con la cantidad de oxígeno disponible en la atmósfera. En los experimentos de relámpagos y ondas de choque el rendimiento energético del NO disminuye 1/3 y 1/40 respectivamente en ausencia de oxígeno molecular, por lo que se estima que la producción de NO en la Tierra primitiva estaría en el rango de $10^9-10^{10} \text{ g año}^{-1}$ (Navarro-González *et al.*, 2000). Considerando que la energía depositada en la mesosfera

terrestre por rayos cósmicos es de $\sim 2.3 \times 10^{17} \text{ J año}^{-1}$, el rendimiento energético de NO sería $4 \times (10^{-9}-10^{-8}) \text{ g J}^{-1}$. Puesto que las atmósferas primitivas de Marte y la Tierra estarían compuestas por CO_2 y N_2 , y la atmósfera marciana primitiva era mucho más densa que la actual, podemos utilizar los resultados para la Tierra en Marte. La cantidad de energía recibida por Marte en rayos cósmicos es de $7 \times 10^{16} \text{ J año}^{-1}$, por lo que la cantidad de NO producida sería de $2.8 \times (10^8-10^9) \text{ g año}^{-1}$.

4.2.2.4. Actividad eléctrica en tormentas

La actividad eléctrica generada en la atmósfera puede ser de tipo relámpago o de tipo corona. Las características de los relámpagos fueron descritas en la Sección 2.1.1. Las descargas de tipo corona, también llamadas descargas puntuales, son generadas cuando un objeto puntiagudo concentra localmente un alto campo eléctrico causando el rompimiento y una avalancha de electrones que forman propiamente la descarga corona (Chyba y Sagan, 1991). Cuando el campo eléctrico supera los $2.4 \times 10^5 \text{ V m}^{-1}$ las descargas corona generan canales de conducción que son los precursores directos de las descargas de tipo relámpago (Uman, 1987). Las descargas tipo corona producen plasmas fríos que se conforman por electrones a temperaturas supertérmicas, mientras que los iones, moléculas neutras y fragmentos moleculares del resto del gas permanecen cerca de la temperatura ambiente. Por el contrario, las descargas relámpago producen plasmas calientes en los que las temperaturas de todas las especies son muy altas ($\sim 30,000 \text{ K}$) y se encuentran en equilibrio termoquímico (Chyba y Sagan, 1991). Debido a que la interacción de las especies químicas y electrones son diferentes, los productos y rendimientos resultan también característicos para cada tipo de descarga (Nna Mvondo *et al.*, 2001).

Actualmente no existen cálculos para la cantidad de relámpagos en Marte, por lo que se utilizará el método aplicado al satélite de Saturno, Titán, para calcular la energía disipada por relámpagos (Borucki *et al.*, 1984). Ellos calculan la tasa de disipación de energía por relámpagos suponiendo que la razón, R , entre la tasa de disipación de energía de los relámpagos y la tasa de energía convectiva pudiera ser similar a la de Júpiter o la Tierra. Esta aproximación se basa en argumentos sobre el flujo de energía. Los relámpagos están asociados a regiones con una fuerte convección vertical. Estas regiones contienen fracciones pequeñas de toda la energía convectiva, E_c , disponible. Debido a que la luz solar es depositada en lo profundo de la atmósfera de la Tierra y de Júpiter, los movimientos convectivos deben llevar la energía hacia latitudes más altas permitiendo que ésta sea radiada hacia el espacio. Suponiendo que la misma fracción de energía convectiva en Titán se concentra en las regiones de alta convección, entonces la tasa de disipación de energía por relámpagos puede ser estimada a partir del flujo solar que penetra a la atmósfera de Titán.

Para el caso de Marte, sabemos que su atmósfera primitiva fue mucho más densa que la actual. En este caso se aplicará el valor de R medido en la Tierra, puesto que la presión atmosférica derivada para el Marte primitivo está alrededor de 1 bar, tal como la actual atmósfera terrestre. Existiría sin embargo una diferencia entre la temperatura y el contenido de agua de la atmósfera terrestre actual y la marciana primitiva, por lo que el valor resultante podría sobrestimar la energía liberada por este tipo de relámpagos. Así pues, la energía disipada por relámpagos en Marte es

$$E_m = RE_c \quad (4.7)$$

La energía convectiva depende del flujo de energía solar que llega a la superficie marciana. Para este cálculo se considera que la luminosidad solar era 25% menor a la actual, como lo indican los modelos de evolución estelar, y que toda la energía proveniente del Sol

alcanza la superficie marciana, ignorando la opacidad de la atmósfera en ciertas longitudes de onda. El resultado es $E_m = (4 \times 10^7)(109.9) \text{ Wm}^{-2}$, lo que implica un flujo de $2 \times 10^{17} \text{ J año}^{-1}$.

Los experimentos con plasmas inducidos por láser en atmósferas de CO_2 y N_2 , dan rendimientos de 1.9×10^{15} moléculas de NO J^{-1} con 98% CO_2 , mientras que para el 80% CO_2 el rendimiento aumenta hasta 1.3×10^{16} moléculas de NO J^{-1} (Navarro-González *et al.*, 2001). Según los estudios para la evolución de la atmósfera de Marte el porcentaje de CO_2 se mantuvo alrededor del 95%, incluso en su época temprana (McKay y Stoker, 1989). Por lo tanto se considerará un rango de 2×10^{15} a 1×10^{16} moléculas de NO J^{-1} para los presentes cálculos. Esto implica que podrían generarse entre 2×10^{10} y $1 \times 10^{11} \text{ g año}^{-1}$ de NO en la atmósfera primitiva de Marte a partir de relámpagos de tormenta.

La energía disipada por descargas corona fue escalada a partir de la calculada para la Tierra primitiva (Chyba y Sagan, 1991) y reportada en la Tabla 4.1 de este trabajo. Considerando la superficie de Marte y que la inyección de energía solar en su atmósfera sería 2.3 veces menor debido a su mayor distancia del Sol, la energía disponible por descargas tipo corona podría ser de $\sim 6 \times 10^{16} \text{ J año}^{-1}$. Los resultados más recientes realizados en el laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, indican que el rendimiento de NO por descargas corona en una atmósfera de 90% CO_2 y 10% N_2 es de 4.3×10^{13} moléculas J^{-1} , mientras que para el N_2O el rendimiento sería de 2.5×10^{12} moléculas J^{-1} (comunicación personal con D. Nna Mvondo). Así pues, las tasas de estos compuestos serían de $1.3 \times 10^8 \text{ g NO año}^{-1}$ y $1.1 \times 10^7 \text{ g N}_2\text{O año}^{-1}$.

4.2.2.5. *Plumas post-impacto*

Las plumas generadas por algunos impactadores pueden provocar ondas de choque en las que las temperaturas produzcan cambios químicos en la atmósfera. En el caso de Marte se

ha determinado que, si el impactador excede cierta velocidad de entrada, los gases de la pluma post-impacto superarán la velocidad de escape del planeta, por lo que no contribuirán a la formación de nuevas especies químicas en la atmósfera y, por el contrario, la erosionarán. Para la presente investigación se calculó la cantidad de energía liberada a la atmósfera primitiva de Marte por estas plumas a partir de la cantidad de impactadores con una masa y velocidad menor a la que genera la erosión de la atmósfera. El flujo de impactadores con masa mayor a m durante el bombardeo pesado está adecuadamente descrito por la ecuación (Melosh y Vickery, 1989):

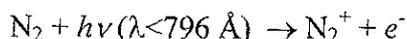
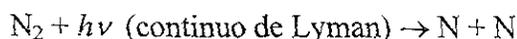
$$N(m) = a (1 + B(e^{-\lambda(m-4.6)} - 1)) m^{-b} \text{ kg}^b \text{ año}^{-1} \quad (4.8)$$

siendo a , λ , b y B los mismos que en la Ecuación 4.4. Integrando esta ecuación se obtiene la expresión para el flujo de masa proveniente de impactadores con una masa menor a m_{max} (Ec. 4.4). La masa máxima que puede tener un impactador para no erosionar la atmósfera marciana primitiva es de $\sim 4 \times 10^{13}$ kg (Melosh y Vickery, 1989). Así mismo, la velocidad máxima que puede alcanzar un asteroide para no evaporar la atmósfera es de 14.2 km s^{-1} y en el caso de un cometa es de 11.1 km s^{-1} . La energía depositada en la atmósfera es proporcional a la energía cinética del impactador, considerando una aproximación de impacto plano y la energía específica para las partículas detrás del choque ésta resulta ser $\sim mv^2/8$ (Melosh y Vickery, 1989). Las estadísticas indican que el 10% de los impactadores serían cometas (Chyba y Sagan, 1992) y el resto asteroides, por lo que la energía disponible en las plumas post-impacto hace 4 Gyr en Marte sería de $\sim 3.8 \times 10^{15} \text{ J año}^{-1}$.

El rendimiento energético de NO calculado para una atmósfera de N_2 y CO_2 es aproximadamente de 1.5×10^{15} moléculas J^{-1} (Kasting, 1990) por lo que la tasa de producción de NO para Marte primitivo por plumas post-impacto sería de $3 \times 10^8 \text{ g año}^{-1}$.

4.2.2.6. Luz ultravioleta (< 200nm)

En las atmósferas primitivas de Marte y la Tierra, compuestas básicamente por CO₂ y N₂, la energía aportada por la región del ultravioleta extremo del espectro generaría reacciones que darían lugar a átomos libres de nitrógeno (Zahnle, 1986):



La Tierra recibe $6 \times 10^{20} \text{ J año}^{-1}$ por rayos UV (<200nm) y la tasa de producción de átomos de N para esta fuente es de $1.5 \times 10^{13} \text{ g año}^{-1}$ (Zahnle, 1986) por lo que el rendimiento energético para los átomos de nitrógeno sería de $2.5 \times 10^{-8} \text{ g J}^{-1}$.

Dada su distancia del Sol, la cantidad de energía disponible en Marte en radiación UV (<200nm) es $7.3 \times 10^{19} \text{ J año}^{-1}$. Considerando un rendimiento energético semejante al calculado para la Tierra, la producción de átomos de N para esta fuente sería de $1.8 \times 10^{12} \text{ g año}^{-1}$. Este valor podría ser mayor, pues los modelos de evolución estelar predicen que la radiación UV emitida por el Sol en su fase temprana pudo ser hasta un orden de magnitud mayor que la actual.

4.2.2.7. Calor volcánico

Si consideramos que el flujo volcánico para Marte primitivo fue de $5 \text{ km}^3 \text{ año}^{-1}$ y que la entalpía de fusión de los basaltos es de $\sim 418 \text{ J kg}^{-1}$, tenemos que la energía térmica disponible en las erupciones volcánicas del Marte primitivo fue de $6.7 \times 10^{18} \text{ J año}^{-1}$, siendo la densidad de los magmas marcianos de $\sim 3200 \text{ kg m}^{-3}$, según se ha derivado de los análisis de los meteoritos SNC (Wilson y Head, 1994)

Dado que se considera que las fases sólida y gaseosa en el magma se encuentran en equilibrio durante su ascenso, ambas se hayan a la misma temperatura. La temperatura más alta medida en los magmas terrestres corresponde a la proveniente de la actividad tipo punto caliente, característica de los volcanes Hawaianos, y tiene como máximo los ~1500 K (Sparks *et al.*, 1997).

Para determinar la temperatura mínima que requiere el HCN y otros productos nitrogenados para formarse en condiciones de equilibrio, se desarrolló un modelo termoquímico con el que se obtuvieron las químicas formadas en equilibrio a partir de una mezcla de 0.64 CH₄, 0.24 H₂, 0.1 H₂O y 0.02 N₂ entre los 1000 y 5000 K (Figura 4.2). Dicho modelo predice la formación de HCN alrededor de los 1600 K. Considerando que la temperatura de los magmas es semejante a la del manto superior, que en el caso de Marte está entre los 1200 y 1600 K (Longhi *et al.*, 1992) es poco probable que los magmas marcianos hayan superado este límite superior y que, por lo tanto, formaran HCN. El resto de los compuestos nitrogenados (N, N₂, N₂O, NO, NO₂, CN, HOCN, NH, NH₂, NH₃, N₂H₄, CH₃NH₂, CH₃CN, C₂H₅CN, CH₂CHCN, HC₃N, C₂H₅NH₂, C₂N₂) no se forman en el rango de temperaturas considerado por el modelo. Por lo tanto no hay fijación de nitrógeno para la mezcla de gases volcánicos considerada en este modelo.

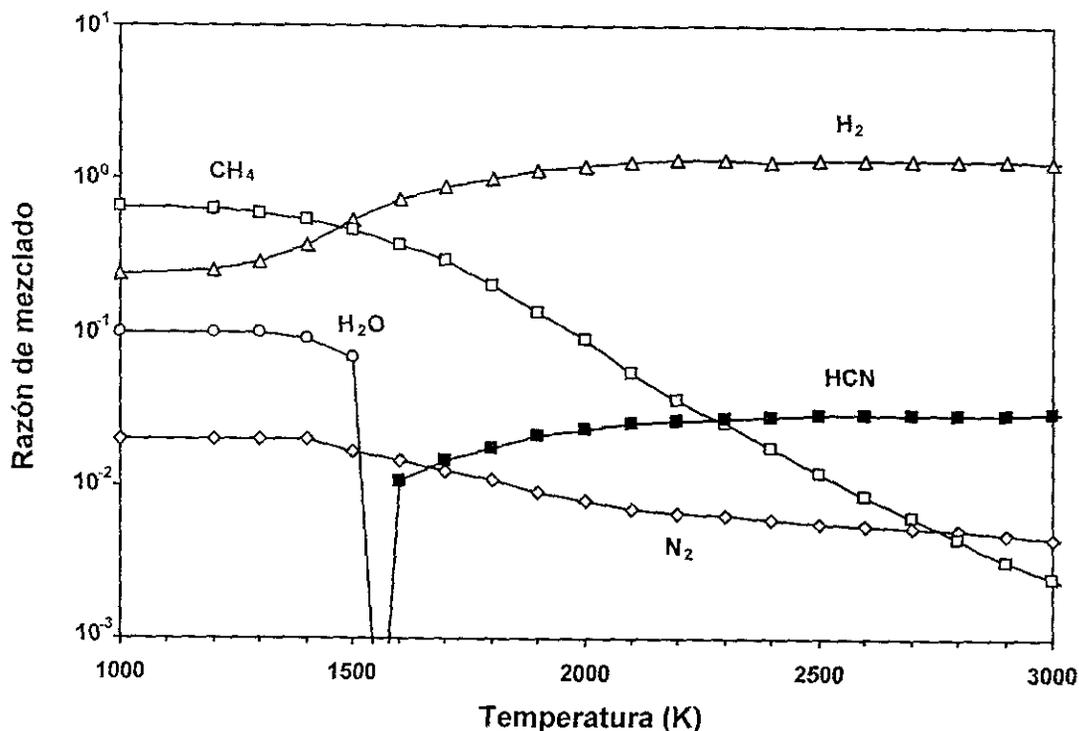


Figura 4.2. Resultados para las razones de mezclado de los compuestos originales y el HCN de un modelo termoquímico que considera las siguientes especies: H, H₂, OH, H₂O, H₂O₂, O, O₂, O₃, C, CO, CO₂, CHO, CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H₆, C₂H₅, C₂H₄, C₂H₃, C₂H₂, C₂H, C₂, HCHO, HCO₂H, CH₃OH, N, N₂, N₂O, NO, NO₂, CN, HCN, HOCN, NH, NH₂, NH₃, N₂H₄, CH₃NH₂, CH₃CN, CH₃CHO, C₂H₅CHO, C₂H₅CN, CH₂CHCN, HC₃N, C₃H₈, C₃H₆, C₃H₄, C₂H₅NH₂, C₂N₂, y C₂H₅OH.

4.3. Importancia del ácido cianhídrico en la química prebiótica

El ácido cianhídrico es una molécula clave en la química prebiótica que puede formar aminoácidos, purinas y pirimidinas, bloques estructurales de las proteínas y ácidos nucleicos (Apéndice A). La Tabla 4.4 muestra los productos solubles de la *oligomerización* del HCN que han sido detectados en experimentos enfocados a estudiar la química prebiótica en la Tierra primitiva. Dos compuestos directamente derivados del HCN son la base de la oligomerización posterior de este compuesto, el trímero aminomalonitrilo (1, en la Fig. 4.3) y el tetrámero diaminomaleonitrilo, que se reconoce por las siglas DAMN (2, en la Figura 4.3).

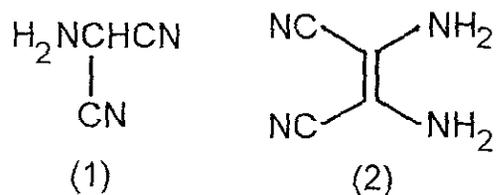


Figura 4.3. Productos del HCN: (1) aminomalonitrilo = 3HCN, (2) diaminomaleonitrilo (DAMN) = 4HCN.

Los subsecuentes pasos de la oligomerización de HCN no son muy claros. Al parecer involucran una serie de reacciones internas tipo redox que se infieren de la detección de productos de oxidación (ácido oxálico y urea), así como productos de reducción (*p. ej.* ácido 2,3-diaminosuccínico). Los productos de oxidación son obtenidos incluso cuando el oxígeno es rigurosamente excluido de las soluciones. Debido a la naturaleza heterogénea de los oligómeros de HCN, la elucidación de su estructura ha resultado limitada. Hasta el momento queda claro que los oligómeros mayores de HCN contienen una compleja variedad de unidades funcionales. Esta complejidad es evidente en la mezcla de diversas moléculas biológicas que se obtienen de la *hidrólisis* de los oligómeros (Ferris *et al.*, 1984). Las reacciones que dan lugar a los productos hidrolíticos más importantes para la vida son tratadas a continuación.

Tabla 4.4. Productos solubles de la oligomerización de HCN (Schwartz, *et al.*, 1984).

Compuesto	Condiciones para la oligomerización e hidrólisis bajo las que ha sido observado el compuesto ^a			
	Temperatura ambiente*	+ NH ₃ calor **	pH 8.5 hidrólisis ^b	HCl hidrólisis ^c
Urea	+			
Ácido oxálico	+			
Adenina-8-carboxamida	+			
2-ciano-4-aminoimidazol-5-carboxamida	+			
4-aminoimidazol-2,5-dicarboxamida (AIDCA)	+			
4-N-aminoimidazol-2,5-dicarboxamida (AMAIDCA)	+			
4-aminoimidazol-5-carbonitrilo (AICN)	tr			
4-aminoimidazol-5-carboxamida (AICA)		+		+
4-aminoimidazol-5-carboxamidina (AICAI)		+		
Adenina		+	+	+
Guanina				tr
Uracilo			+	+
Ácido orótico			+	
5-hidroxiuracilo				+
4,5-dihidroxipirimidina				+
Guanidina			+	+
Ácido fórmico		+		
Formamida		+		
Formamidina		+		
Glicina		+	+	+
Alanina		+	+	+
Ácido aspártico		+	+	+
Glicinamida		+		
β- alanina			+	+
Ácido glutámico				tr?
Serina				tr?
Isoleucina				tr?
Leucina				tr?
N-metilcicina				tr?
Citrulina				tr?
Ácido α,β-diaminopropinoico				tr?
Ácido α-aminobutírico				tr?
Ácido α-aminoisobutírico			+	+
Ácido diaminosuccínico			+	+
Ácido guanidinoacético			+	+
Hidantoína				+
Carboximetilidinahidantoína				+
Dimetilhidantoína				+?

^a El signo de interrogación indica que la identificación del producto reportado está en duda. tr = trazas.

* Soluciones con 0.1-1 M de HCN a pH 9.2, a las que se les permitió reaccionar por algunos meses y fueron analizadas sin hidrólisis.

** Soluciones con 1-15M de HCN en presencia de uno o más equivalentes de amoníaco, calentado por algunas horas o días entre 27 y 100° C y analizadas sin hidrólisis adicional.

^b Soluciones con 0.1M de HCN a pH 9.2, como en los experimentos hechos a temperatura ambiente, pero hidrolizados a pH 8.5 durante 18 hr a 110° C

^c Condiciones semejantes a las de temperatura ambiente, pero hidrolizadas en 3-6M de HCl durante 1.5-18 hr entre los 100 y 110° C

Tabla 4.5. Aminoácidos producto de la oligomerización e hidrólisis de HCN (Ferris *et al*, 1984)

Compuesto inicial	Principales aminoácidos reportados	Método(s) de identificación
HCN (2.2 M)	Glicina, alanina, ácido aspártico	Cromatografía
HCN	Glicina, alanina, ácido aspártico, serina, β -alanina, ácido α,β -diaminopropiónico, ácido glutámico, leucina, isoleucina	Analizador de aminoácidos
HCN (0.1 M)	Glicina, alanina, ácido aspártico, β -alanina, ácido α -aminoisobutírico, guanidina, ácido acético, ácido diaminosuccínico	Cromatografía de gases (CG), CG/Espectrometría de masas (MS)
HCN (0.1 M)*	Glicina, alanina, ácido aspártico, β -alanina, ácido α -amino-n-butírico, sarcosina	Analizador de aminoácidos, CG/MS
HCN (0.001 M)**	Glicina, alanina, ácido aspártico	Analizador de aminoácidos
$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CN})_2$ (> 0.01 M)	Glicina, alanina, ácido aspártico	Cromatografía
$\text{NH}_2\text{CH}(\text{CN})_2$ (Neto)	Glicina, alanina, ácido aspártico, ácido glutámico, lisina, arginina, leucina, valina	Analizador de aminoácidos
DAMN (> 0.01 M)	Glicina, alanina, ácido aspártico, serina	Cromatografía
DAMN	Glicina, alanina, ácido aspártico, serina, ácido glutámico, lisina, treonina, valina, histidina, leucina, isoleucina, arginina.	Analizador de aminoácidos

* Muestra sometida a radiación gamma de una fuente a 60°C.

** Muestra irradiada a 254 nm.

4.3.2. Producción de purinas y pirimidinas a partir de HCN

Los primeros experimentos de síntesis prebiótica donde se reportó la síntesis de adenina fueron realizados por Oro, quien sometió soluciones acuosas de HCN con concentraciones de 1 a 15 M a temperaturas de 70°C por varios días, después de ser hidrolizadas en HCl. En otro experimento, una solución de 0.1 M de HCN con un pH de 9.2 con amoníaco fue mantenida a temperatura ambiente en la obscuridad entre 4 y 12 semanas.

dando un rendimiento de adenina de 0.03-0.04% después de la hidrólisis de los productos oligoméricos. Los estudios de la tasa de reacción de los trímeros y tetrameros del HCN indican que los tetrameros o compuestos derivados de ellos son los precursores de la adenina (Figura 4.5).

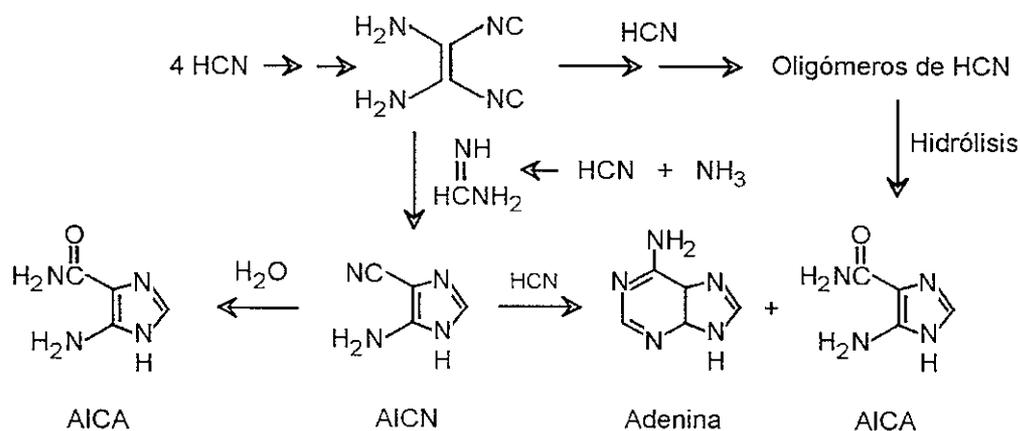


Figura 4.5. Formación de adenina a partir de la oligomerización e hidrólisis del HCN (Ferris *et al* , 1984).

En el trabajo original, Oro obtuvo AICA (ver Tabla 4.4) y AICAI como productos de reacción, sin embargo estos no son los únicos derivados del HCN de los que se puede formar adenina. Recientemente Swchartz propuso otro mecanismo que no requiere de estos dos compuestos (Figura 4.6). Lo atractivo de esta reacción es que el precursor es un tetramero del HCN, un compuesto estable que está presente en concentraciones apreciables en las soluciones de oligomerización de HCN (Ferris *et al*, 1984).

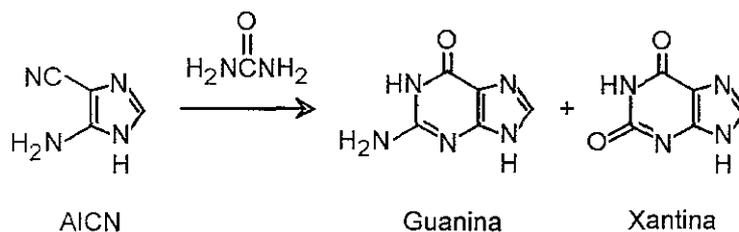
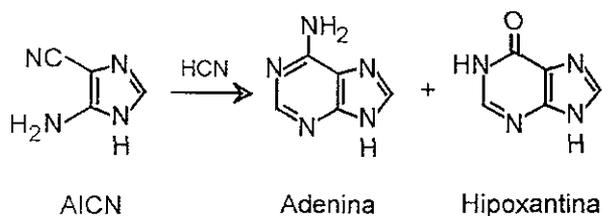


Figura 4.7. Producción de purinas a partir de productos de la oligomerización del HCN (Ferris *et al.*, 1984).

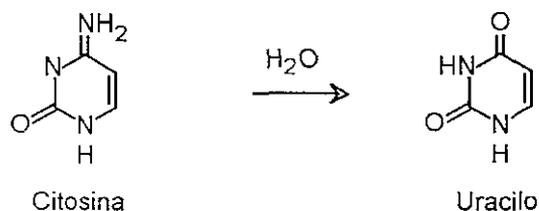
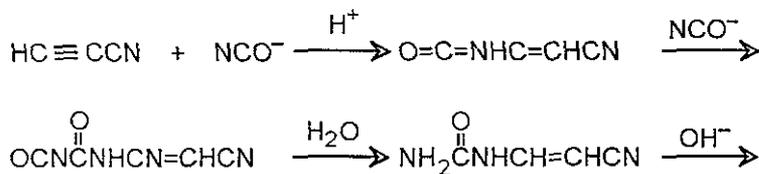


Figura 4.8. Síntesis de citosina a partir de cianoacetileno y cianato. La citosina se hidroliza produciendo uracilo, por lo que esta reacción provee una vía para esta pirimidina (Ferris *et al.*, 1984).

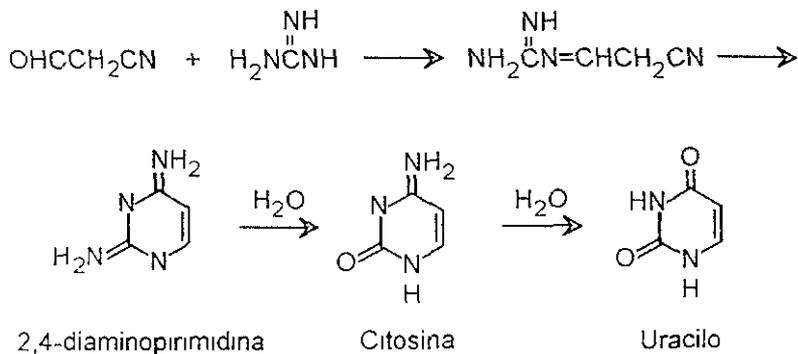
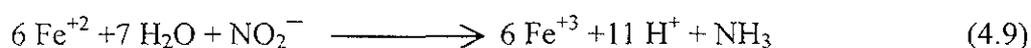


Figura 4.9. Síntesis de uracilo y citosina. El cianoacetaldehído, primer producto de la hidrólisis de cianoacetileno, reacciona con la guanidina para producir 2,4-diaminopirimidina. La hidrólisis de este compuesto produce uracilo y una pequeña cantidad de citosina (Ferris *et al.*, 1984).

4.4. Relevancia de los relámpagos volcánicos en la producción de nitrógeno fijado en el Marte primitivo

La Tabla 4.3 nos muestra que, al igual que en la Tierra primitiva, las fuentes exógenas proveen hasta por tres órdenes de magnitud menos nitrógeno fijado que las endógenas. En el caso de las fuentes exógenas la mayor aportación la hacen las partículas de polvo interplanetario. Los rayos UV serían la fuente más abundante de nitrógeno fijado entre las fuentes endógenas; sin embargo, como se explicó en la Sección 4.1, los átomos generados por ella sólo resultan utilizables en el caso de que hubiera una fuente de CH₄ que no resulta factible en la atmósfera de Marte.

Las fuentes endógenas que le siguen en importancia a los rayos UV son los relámpagos de tormenta y volcánicos. El NO producido por los relámpagos de tormenta puede ser convertido a moléculas de NO₂⁻ (Sección 4.1) que pueden formar amoníaco a partir de la reacción (Summers y Chang, 1996):



La presencia de agua en el Marte primitivo y el alto contenido en hierro del planeta (Capítulo 1) permiten aseverar que esta reacción sería altamente probable. El amoníaco así producido intervendría, junto con el HCN generado por relámpagos volcánicos, en la producción de aminoácidos (Fig. 4.4). El HCN sería por sí mismo el compuesto más relevante para la química prebiótica en Marte, pues como se vio anteriormente puede producir una gran variedad de compuestos de importancia biológica. Por todo ello los relámpagos volcánicos pudieron aportar el compuesto más relevante para la química prebiótica y sus posibilidades estarían potenciadas por los productos del NO (generado en relámpagos de tormenta) al interactuar con el suelo y el agua en el Marte primitivo.

Conclusiones

Este es el primer trabajo en el se simulan experimentalmente los ambientes volcánicos del Marte primitivo. Aún cuando el potencial biológico de Marte ha sido explorado por diversos autores, esta investigación aporta la primera cuantificación de las posibles fuentes de nitrógeno reactivo, el cual pudo participar en la síntesis de compuestos de importancia para el origen de la vida en la época temprana de Marte.

Los experimentos con ablación de láser muestran que la presencia de ceniza no es relevante en la producción de compuestos nitrogenados y tampoco influye en la cantidad de ácido cianhídrico generado por los relámpagos volcánicos.

Se realizó el primer cálculo de la cantidad de nitrógeno reactivo aportado a Marte por diversas fuentes. De dicho cálculo se deriva que la tasa de generación de compuestos nitrogenados por fuentes endógenas supera hasta por tres órdenes de magnitud a las fuentes exógenas. Aunque los rayos ultravioleta ($\lambda < 200$ nm) son los que aportan mayor cantidad de nitrógeno fijado, los átomos producidos por esta fuente carecerían de un mecanismo que los transportara a la troposfera para ser utilizados en la síntesis prebiótica. Por lo tanto, los relámpagos volcánicos y los de tormenta resultan ser las fuentes que aportan mayor cantidad de nitrógeno fijado. De los experimentos y cálculos realizados en este trabajo se deriva que los relámpagos volcánicos habrían depositado $\sim 8 \times 10^{17}$ J año⁻¹ en las plumas eruptivas del Marte primitivo, generando $\sim 10^{11}$ g año⁻¹ de ácido cianhídrico.

El ácido cianhídrico es uno de los compuestos más importantes para la química prebiótica pues de su polimerización se derivan compuestos claves para la vida tales como los

aminoácidos y las bases nitrogenadas. Los relámpagos volcánicos serían la única fuente endógena de este compuesto.

En combinación con el hierro y el agua de la superficie marciana, el NO producido por los relámpagos de tormenta formaría amoníaco, el cual reacciona con el ácido cianhídrico generando aminoácidos, por lo que las posibilidades del producto de los relámpagos volcánicos se verían potenciadas por la presencia de relámpagos de tormenta.

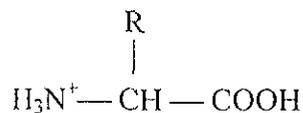
Los resultados de esta investigación indican que en Marte pudieron estar presentes los primeros bloques químicos que pudieron dar lugar al origen de la vida durante los primeros 1.5 Ga después de su formación.

Apéndice A. Moléculas Nitrogenadas para la Vida

La vida está conformada por cuatro grupos de compuestos orgánicos que son los bloques estructurales de moléculas más complejas: aminoácidos, azúcares, nucleótidos y ácidos grasos. La unión de estas moléculas forma proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos y lípidos (Garrett y Grisham, 1995). Tanto los aminoácidos como los nucleótidos contienen nitrógeno, por lo que su estructura y relevancia en los organismos vivos se describen a continuación.

Aminoácidos

Las proteínas constituyen más del 50% del peso seco de las células. Algunas actúan como catalizadoras, otras proveen soporte mecánico y forma a las células, decodifican información dentro de la célula, se unen a otras moléculas para transportarlas y guardarlas y ensambles de ellas pueden realizar trabajo mecánico. Las proteínas son polímeros lineales de aminoácidos. Existen 20 aminoácidos con los que se conforman todas las proteínas presentes en los seres vivos. La estructura general de los aminoácidos es:



Este tipo de aminoácidos, que son los que están presentes en los seres vivos, son llamados α -aminoácidos debido a que tienen un grupo amino y un grupo carboxilo en el segundo carbono de la cadena, el cual es también llamado α -carbono. Mientras que la R, es un radical que caracteriza a cada aminoácido. Los 20 aminoácidos son presentados en la Figura A.1.

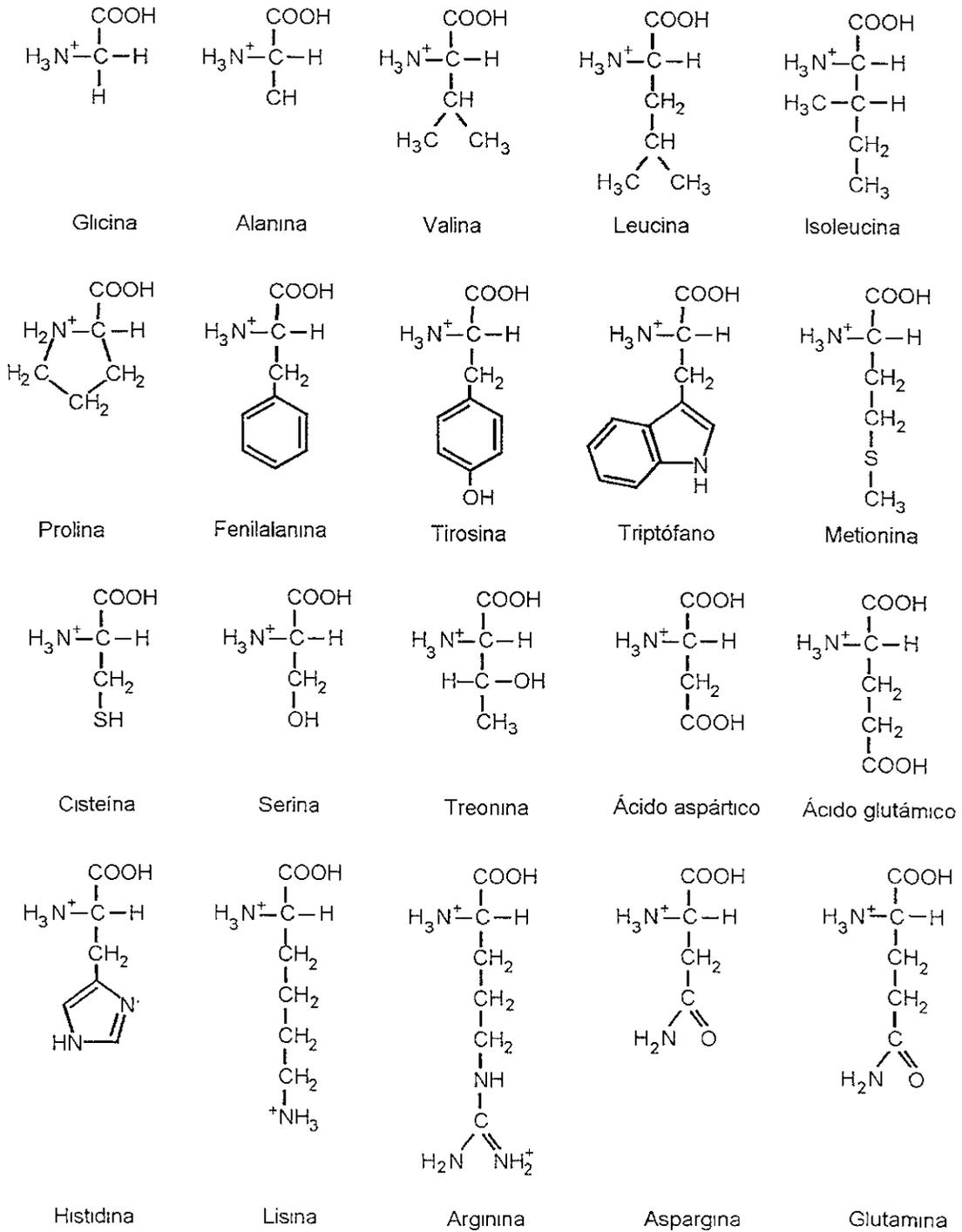


Figura A 1. Aminoácidos comunes en las proteínas que conforman a los seres vivos

Nucleótidos

Los nucleótidos conforman al ácido ribonucleico (ARN) y al ácido desoxirribonucleico (ADN), los cuales tienen la función de guardar, transmitir y reproducir la información genética. La base de un nucleótido es un derivado de una purina o una pirimidina. Las pirimidinas son anillos aromáticos heterocíclicos de seis miembros (Figura A.2). La estructura de anillo de una purina es representada por la combinación de un anillo de pirimidina con un anillo de 5 miembros de un imidazol, que da lugar a un sistema de anillos fusionado (Figura A.2).

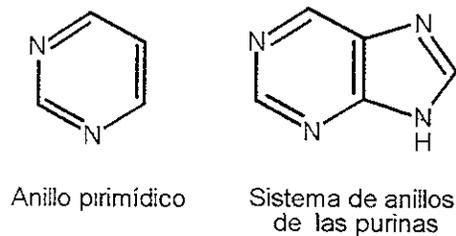


Figura A.2. Estructura general de las purinas y pirimidinas.

Las pirimidinas que se encuentran en la naturaleza son citosina, uracilo y timina (Figura A.3). La adenina y la guanina (Figura A.4) son las purinas que se hallan en el ADN y el ARN. Otras purinas que también ocurren en la naturaleza, pero con menor frecuencia, son la hipoxantina, xantina y el ácido úrico (Figura A.4).

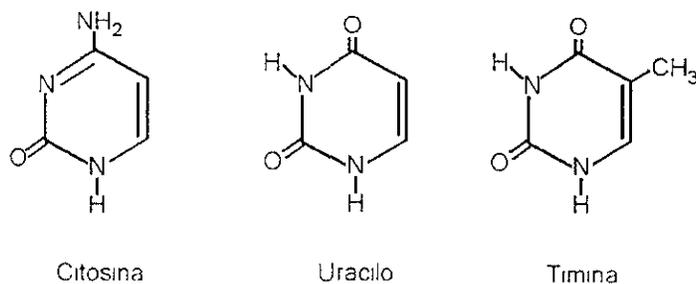
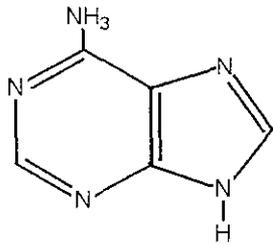
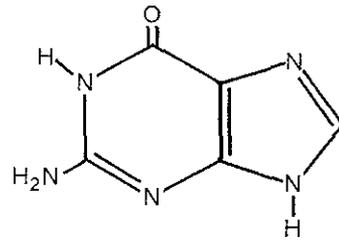


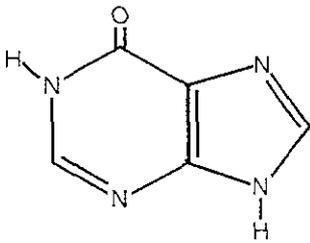
Figura A.3 Bases pirimidicas presentes en los seres vivos-



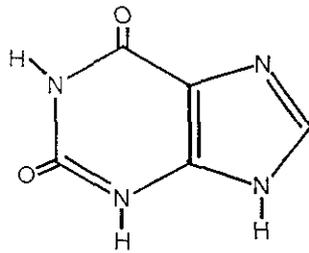
Adenina



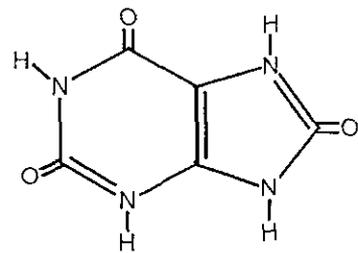
Guanina



Hipoxantina



Xantina



Ácido úrico

Figura A.4. Bases púricas. La adenina y la guanina son las más comunes y se hallan presentes en el ADN y ARN. La hipoxantina y xantina son muy poco frecuentes en los ácidos nucleicos. El ácido úrico es el estado más oxidado de una purina.

Apéndice B. Los Meteoritos Marcianos

Los meteoritos marcianos son rocas de origen ígneo (basaltos y acumulados) que presentan diversos grados de choque. También llamados meteoritos SNC, iniciales de Shergottitas, Nakhлитas y Chassignitas. Estos nombres se derivan de los lugares donde se encontraron y corresponden a su primera clasificación antes de que se determinara su origen marciano. La Tabla B.1 enlista los 19 meteoritos considerados marcianos.

Tabla B.1. Meteoritos procedentes de Marte (Mars Meteorite Home Page, JPL. www.jpl.nasa.gov/snc/).

Nombre del meteorito	Lugar donde se encontró	Fecha en la que se encontró	Masa (g)	Tipo
Chassigny	Chassigny, Francia	3 de octubre de 1815	~4,000	Chassignita
Shergotty	Shergotty, India	25 de agosto de 1865	~5,000	Shergottita
Nakhla	Nakhla, Egipto	28 de junio de 1911	~10,000	Nakhilita
Lafayette	Lafayette, Indiana	1931	~800	Nakhilita
Governador Valadares	Governador Valadares, Brasil	1958	158	Nakhilita
Zagami	Zagami, Nigeria	3 de octubre de 1962	~18,000	Shergottita
ALH77005	Allan Hills Antártida	29 de diciembre de 1977	482	Shergottita
Yamato 793605	Montañas Yamato, Antártida	1979	16	Shergottita
EET79001	Elephant Moraine, Antártida	13 de enero de 1980	7,900	Shergottita
ALH84001	Allan Hills, Antártida	27 de diciembre de 1984	1,939.9	
LEW88516	Lewis Cliff, Antártida	22 de diciembre de 1988	13.2	Shergottita
QUE94201	Queen Alexandra Range, Antártida	16 de diciembre de 1994	12.0	Shergottita
Dar al Gani 476	Desierto del Sahara, Libia	1 de mayo de 1998	2,015	Shergottita
Dar al Gani 489		1997	2,146	
Dar al Gani 735		1996-1997	588	
Dar al Gani 670		1998-1999	1,619	
Dar al Gani 876		7 de mayo de 1998	6.2	
Los Ángeles 001	Condado de Los Ángeles, California, USA.	30 de octubre de 1990	452.6	Shergottita
Los Ángeles 002			245.4	
Sayh al Uhaymir 005	Sayh al Uhaymir, Omán	26 de noviembre de 1999	1,344	Shergottita
Sayh al Uhaymir 008			8,579	
Sayh al Uhaymir 051		1 de agosto de 200	436	
Sayh al Uhaymir 094		8 de febrero de 200	233.3	
Dhofar 019	Dhofar, Omán	24 de enero de 200	1,056	Shergottita
África Noroeste 480	Argelia ¿?	Noviembre del 2000	28	Shergottita
África Noroeste 817	Marruecos	Diciembre del 2000	104	Nakhilita
África Noroeste 856	Marruecos	Febrero del 2001	320	Shergottita

Petrología y geoquímica de los meteoritos marcianos

Los meteoritos SNC comparten características geoquímicas que indican que fueron originados en el mismo cuerpo, al que se le denomina cuerpo padre. Su conexión más importante es la de sus composiciones isotópicas de oxígeno. En una gráfica de tres isótopos, todos los meteoritos marcianos definen una línea común de fraccionación, paralela pero desplazada de la línea de fraccionación terrestre, que corresponde a un exceso de ^{16}O por un 0.6 ‰. Esta observación es considerada como el indicativo de que las rocas provienen de un mismo cuerpo padre. Los meteoritos SNC también comparten ciertas razones distintivas entre elementos como Fe/Mn, K/La, Co/(MgO + FeO) y Ni/Mg, los cuales son considerados como huellas químicas de muestras provenientes del mismo cuerpo. Estas razones involucran elementos que tienden a no fraccionarse entre sí durante procesos ígneos, de manera que sus razones permanecen constantes aún cuando sus abundancias totales cambien (McSween, 1994).

Aunque comparten algunas características geoquímicas, los meteoritos marcianos fueron clasificados en tres categorías debido a particularidades en su composición. Estas se describen brevemente a continuación.

Shergottitas: Se dividen a su vez en dos litologías, basaltos y lherzolitas. Las Shergottitas basálticas se caracterizan por tener una razón alta de Fe/(Fe + Mg) y contenidos bajos de Al_2O_3 comparados con los basaltos terrestres. Las rocas completas son generalmente homogéneas con respecto a los elementos principales pero heterogéneas en las abundancias de los elementos traza. Todas ellas contienen abundancias altas de volátiles. Las lherzolitas son rocas claramente formadas en un ambiente bajo la superficie. Las composiciones de sus minerales ferromagnésicos contienen más magnesio que las shergottitas basálticas. La

presencia de Fe^{+3} en las cromitas indica un estado redox relativamente grande, al igual que en las shergottitas basálticas (McSween, 1994).

Nakhlitas: Consisten principalmente en augita de magnesio con cantidades menores de olivino rico en Fe. La composición de los óxidos de Fe-Ti demuestra que la cristalización se realizó bajo condiciones oxidantes. Un modelo de crecimiento de cristal de augita sugiere periodos de enfriamiento de 1 a 5 años, que sería consistente con la cristalización bajo la superficie, más que en un flujo. Las similitudes petrológicas y químicas de las tres primeras Nakhlitas encontradas (Tabla B.1) indican que éstas evolucionaron en la misma región magmática (McSween, 1994).

Chassigny: La única Chassignita conocida consiste básicamente en olivino rico en Fe con cantidades menores de pigeonita, augita, clorapatita, entre otros minerales. Al igual que las shergottitas basálticas, los contenidos de Fe^{+3} indican condiciones oxidantes (McSween, 1994).

Origen

Desde 1872 se sabía que el meteorito Shergotty era un basalto formado bajo condiciones relativamente oxidantes, pero fue hasta 1979 que se consideró la posibilidad de que estas rocas provinieran de Marte. La primera prueba que indicó el posible origen de los meteoritos SNC fue el hecho de que, exceptuando a ALH84001, sus edades de cristalización van de 1.3 a 180 Ma (McSween, 1994), lo que descarta que se hayan originado en un asteroide (Figura B.1). Aunque esta no es una prueba definitiva de su origen marciano, es evidente que deben provenir de un cuerpo planetario grande. La evidencia que relaciona en forma definitiva a estos meteoritos con Marte fue provista por primera vez por las mediciones isotópicas de argón atrapado en las inclusiones de vidrio de la shergottita EET79001. Atribuyendo este gas

atrapado a una implantación por choque de la atmósfera del cuerpo de origen de los meteoritos SNC, Bogard y Johnson notaron que la composición isotópica se ajustaba a la de la atmósfera marciana medida por las sondas Vikingo. La Figura B.2 muestra mediciones posteriores que demostraron que la componente gaseosa atrapada tiene abundancias moleculares y composiciones isotópicas que se ajustan con mucha precisión a las de la atmósfera marciana.

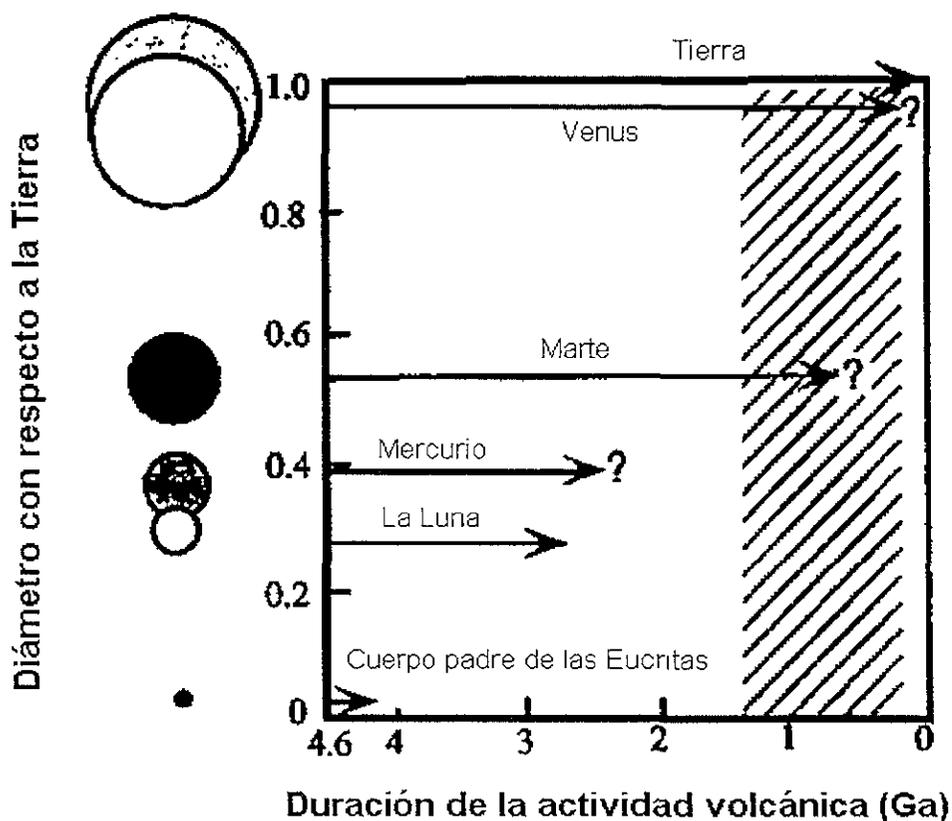


Figura B.1. Relación entre el tamaño del planeta y la duración de su actividad ígnea. Las flechas indican las historias de vulcanismo inferidas a partir de los conteos de cráteres de planicies volcánicas o de muestras fechadas radiométricamente. Se ha inferido que el cuerpo padre de las Eucritas es el asteroide Vesta 4. La región con líneas inclinadas indica las edades de cristalización de los meteoritos SNC (1.3-180 millones de años) (McSween, 1994)

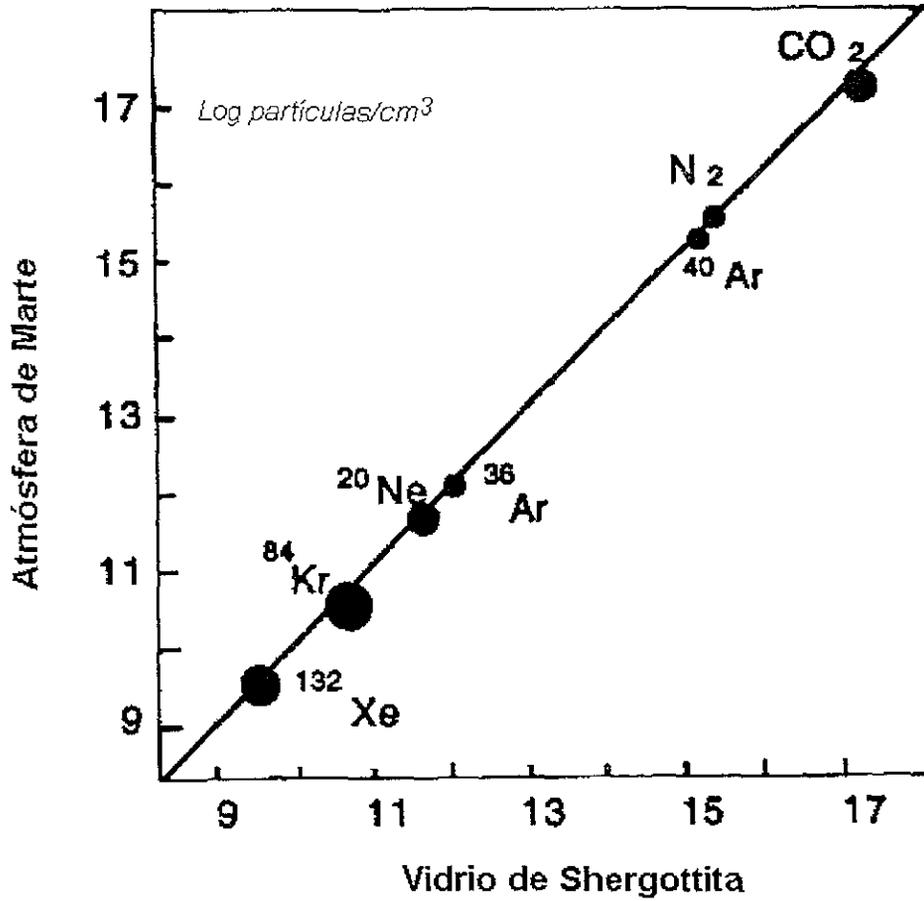


Figura B.2. Comparación entre la composición de la atmósfera marciana al nivel de la superficie con los gases atrapados en el vidrio volcánico fundido por choque de la Shergottita EET79001. Las incertidumbres analíticas, principalmente de las mediciones atmosféricas del Vikingo, están indicadas por el tamaño de los puntos (McSween, 1994).

Glosario

Andesita: Roca volcánica que contiene entre 56% y 64% de SiO_2 .

Basalto: Roca de origen volcánico color oscuro. Su contenido de SiO_2 va del 45 a 56%

Clinopiroxeno: Piroxeno monoclinico que incluye la mayor parte los piroxenos con calcio.

Los piroxenos son un grupo de silicatos ferromagnésicos que suelen estar presentes en rocas básicas y ultramáficas y en algunas rocas metamórficas. Su composición típica incluye diferentes cantidades de enstatita ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), diopsida ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) y jadeita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$).

Cuerpos diapíricos: Intrusiones verticales de forma cilíndrica o de bulbo formados por material menos denso que asciende a través de la roca circundante.

Exolución: Liberación del gas diluido en el magma.

Hidrólisis: Reacción de una molécula con un OH, que da lugar a una molécula de agua y un catión.

Magma ácido: Magma con un contenido de SiO_2 mayor al 65% en peso.

Oleadas basales húmedas: Depósitos que se originan en la base de columnas eruptivas hidromagmáticas volcánicas formados por la combinación de gases, partículas finamente granuladas y vapor de agua.

Oligomerización: Formación de moléculas a partir de la unión de unidades químicas menores.

Piroclastos: Partículas de magma fragmentado.

Plagioclasa: Mineral abundante en la corteza terrestre compuesto por la combinación de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

Regolita: Cualquier material sólido que cubre la superficie superior de una roca. Incluye el suelo y fragmentos intemperizados de la misma roca.

Resistencia crítica (yield strength): Esfuerzo a partir del cual un cuerpo pseudoviscoso se deforma, mostrando un comportamiento plástico o viscoso.

Tefra: Productos sólidos de una erupción volcánica.

Ultrabásica: Rocas con un contenido $<45\%$ de SiO_2 .

Referencias

- Anders, E., and T. Owen, Mars and Earth: Origin and abundances of volatiles, *Science* **198**, 453-465, 1977.
- Anderson, R., Bjornsson, S., Blanchard, D. C., Gathman, S., Hughes, J., Jonasson, S., Moore, C. B., Survilas, H. J., and B. Vonnegut. Electricity in volcanic clouds, *Science* **148**, 1179-1189, 1965.
- Bandfield, J. L., Christensen, P. R., and V. E Hamilton, Martian Volcanic Compositions and Distributions: Results from the Thermal Emission Spectrometer. *The Fifth International Conference on Mars*, abstract no. 6036, 1999.
- Bandfield, J. L., Christensen, P. R., and V. E. Hamilton, Martian volcanism: a global dichotomy of basaltic and andesitic materials. *31st Annual Lunar and Planetary Science Conference*, abstract no. 1099, 2000.
- Basiuk, V. A and R. Navarro-González. Possible role of volcanic ash-gas clouds in the Earth's prebiotic chemistry. *Origin Life Evol. Biosph.* **26**, 173-194, 1996.
- Blanchard, D. C., Charge separation from saline drops on hot surfaces, *Nature* **201**, 1164-1166, 1964.
- Borucki W. J., McKay, C. P. and Whitten, R.C. Possible production by lightning of aereosols and trace gases in Titan's atmosphere, *Icarus* **60**, 260-273, 1984.
- Borucki, W. J., Mc Kenzie, R. L., McKay, C. P., Duong, N. _D., and D. S. Boac, Spectra of simulated lightning on Venus, Jupiter and Titan. *Icarus* **64**, 221-232, 1985.
- Büttner, R., Röder, H. and B. Zimanowski, Electrical effects generated by experimental volcanic explosions. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1903-1905, 1997.
- Carr, M. H., Volcanism on Mars, *J. Geophys. Res.* **78**, 4049-4062, 1973.
- Carr, M. H., Mars: A water rich planet, *Icarus* **68**, 187-216, 1986.
- Clark, B. C. and A. K. Baird, Volatiles in the Martian regolith, *Geophys. Res. Lett.* **6**, 811-814, 1979.
- Cobb, W. E. Electric fields and lightning in the Mt. St. Helens volcanic clouds *Eos. Trans. Am. Geophys Union* **61**, 978 1980.
- Cheng, R. G.. The mechanisms of fine particle generation and electrification during Mount St. Helens volcanic eruption in Atmospheric effects and potential climatic impact of the 1980

- eruptions of Mount St. Helens, edited by A Deepak, *NASA Conf Publ. 2240*, 211-217, 1982.
- Chester, D., *Volcanoes and Society*, London, 1993.
- Christensen, P., Hamilton, V., Ruff, S., Bandfield, J., Morris, R., and R. Clark, The Mineralogy of Mars: Results from the Thermal Emission Spectrometer. *Eos. Trans. AGU*, **82** (20), Spring Meet. Suppl., Abstract V42A-01, 2001.
- Chyba, C. C. and Sagan, Electrical energy sources for organic synthesis on the early Earth. *Origin Life Evol. Biosph.* **21**, 3-17, 1991.
- Chyba, C. and C. Sagan, Endogenous production, exogenous delivery and impact shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life, *Nature* **355**, 125-132, 1992.
- Chyba, C. F., Thomas, P.J., Brookshaw L., and C. Sagan, Cometary delivery of organic molecules to the early Earth, *Science* **249**, 366-373, 1990.
- De Graaf, R.M., and A.W. Schwartz, Reduction and activation of phosphate on the primitive Earth, *Origin Life Evol. Biosph.* **30**, 405-410, 2000.
- Delsemme A.H., in Comets in the Post-Halley Era, Vol. 1, edited by R.L. Newburn, Jr., M. Neugebauer and J. Rahe, pp. 377-428, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1991.
- Dreibus, G. and H. Wänke, Mars, a volatile-rich planet, *Meteoritics* **20**, 367-381, 1985.
- Dreibus, G. and H. Wänke, Volatiles on Earth and Mars, *Icarus* **71**, 225-240, 1987.
- Enomoto, Y. and H. Hashimoto, Emission of charged particles from indentation fracture of rocks, *Nature* **346**, 641-643, 1990.
- Fanale, F. P., Martian volatiles: Their degassing history and geochemical fate, *Icarus* **28**, 179-202, 1976.
- Ferris, J. P. and W. J. Hagan, HCN and chemical evolution: The possible role of cyano compounds in prebiotic synthesis, *Tetrahedron* **40**, 1093-1120, 1984.
- Flynn, G. J., The delivery of organic matter from asteroids and comets to the early surface of Mars. *Earth, Moon and Planets* **72**, 469-474, 1996.
- Frey, H. V., Shockey, K. M., Roark, J. H., Frey, E. L. and S. E. Sakimoto, Buried impact basins in the northern lowlands of mars: implications for crustal evolution and the crustal dichotomy, *Eos Trans AGU*, **82** (20), Spring Meet. Suppl., Abstract P31A-04, 2001.

- Fujinawa, Y., Kumagai, T. and K. Takahashi, A study of anomalous underground electric field variations associated with a volcanic eruption, *Geophys. Res. Lett.* **19**, 9-12, 1992.
- Garrett, R. H. and C. M. Grisham, *Biochemistry*. Saunders College Publishing. USA, 1995.
- Gilbert, J. S., Lane, S. J., Sparks, R. S. J. and T. Koyaguchi, Charge measurements on particle fallout from a volcanic plume, *Nature* **349**, 598-600, 1991.
- Gilbert, J. S. and S. L. Lane, Electrical phenomena in volcanic plumes, in Volcanic ash and aviation safety: Proceedings of the First International Symposium on volcanic ash and aviation safety, edited by T. J. Casadevall, *USGS Bull.* 2047, 1994.
- Glindemann, D., De Gaaf, R.M., and A. W. Schwartz, Chemical reduction of phosphate on the primitive Earth, *Origins Life Evol. Biosph.* **29**, 555-561, 1999.
- Grady, M. M., Wright, I. P., and C.T. Pillinger, A search for nitrates in Martian meteorites. *J. Geophys. Res.* **100**, 5449-5455, 1995.
- Greeley R., and P. D. Spudis, Volcanism in the cratered terrain hemisphere of Mars, *Geophys. Res. Lett.* **5**, 453-455, 1978.
- Greeley R., and P. D. Spudis, Volcanism on Mars, *Rev. of Geophys. Space Phys.* **19**, 13-41, 1981.
- Green, J. A., Paricutín, the cornfield that grew a volcano, *Natl Geograph. Mag.* **85 (2)**, 129-156, 1944.
- Hartmann, W. K., and G. Neukum, Cratering chronology and the evolution of Mars, *Space Sci. Rev.* **96**, 165-194, 2001.
- Hatakeyama, H., On the disturbance of the atmospheric potential gradient caused by the smoke-cloud of the volcano Yake-yama, *J. Geomag. Geoelect.* **1**, 48-51, 1949.
- Hatakeyama, H., On the disturbance of the atmospheric electric field caused by the smoke-cloud of the volcano Asama-Yama, *Pap. Met. Geophys.* **8**, 302-316, 1958
- Hatakeyama, H., and K. Uchikawa., On the disturbance of atmospheric potential gradient caused by eruption-smoke of the volcano Aso, *Pap. Met. Geophys.* **2**, 85-89, 1951.
- Hoblitt, R. P., An experiment to detect and locate lightning associated with eruptions of Redoubt volcano, *Volcanol. Geotherm Res.* **62**, 499-517, 1994.
- Hutchins, K. S., and B. M. Jakosky, Evolution of Martian atmospheric argon: Implications for sources of volatiles. *J. Geophys. Res.* **101**, 14,933-14,949, 1996.

- Ishikawa, G., Kadena, M., and M. Misaki, On the charge distribution in volcanic smoke, *J. Geomag. Geoelect* **3**, 9-17, 1950.
- Jager, K. M., Head, J. W., Thomson, B., McGovern, P. J., and S. C. Solomon, Alba Patera, Mars: Characterization using Mars Orbiter Laser Altimeter (MOLA) data and comparison with other volcanic edifices, *30th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, abstract no. 1915, 1999.
- Jakosky, B. M., Pepin, R. O., and J. L. Fox, Mars atmospheric loss and isotopic fractionation by solar-wind induced sputtering and photochemical escape, *Icarus* **11**, 271-288, 1994.
- Jakosky, B. M., and J. H. Jones, The history of Martian volatiles, *Rev. Geophys.* **35**, 1-16, 1997.
- Jakosky, B. M., and R. J. Phillips, Mars' volatile and climate history, *Nature* **412**, 237-244, 2001.
- Kasting, J. F., Bolide Impacts and the oxidation state of carbon in the Earth's early atmosphere. *Origins Life Evol. Biosph.* **20**, 199-231, 1990.
- Kikuchi, K., and T. Endoh, Atmospheric electrical properties of volcanic ash particles in the eruption of Mt. Usu Volcano, 1977. *J. Met. Soc. Jap.* **60** (1), 548-561, 1982.
- Kuramoto, K., Accretion, core formation, H and C evolution of the Earth and Mars, *Phys. Earth Planet. Int.* **100**, 3-20, 1997.
- Kuramoto K., and T. Matsui, Partitioning of H and C between the mantle and core during the core formation in the Earth: Its implications for the atmospheric evolution a redox state of early mantle, *J. Geophys. Res.* **101** (E6), 14,909-14,932, 1996.
- Kusanagi, T., and T. Matsui, The change of eruption styles of Martian volcanoes and estimates of the water content of the Martian mantle, *Phys. Earth. Planet. Int.* **117**, 437-447, 2000.
- Laventriev G. A., Strigunkova T. F., and I. A. Egorov, Abiological synthesis of amino acids, purines and pyrimidines under conditions simulating the volcanic ash-gas clouds, *Origins of Life* **14**, 205-212, 1984.
- Lewis J. S. and R. G. Prinn. in *Planets and their atmospheres: Origin and evolution*. Academic Press, 1984.
- Longhi, J., Knittle, E., Holloway, J.R., and H. Wänke, The bulk composition, mineralogy and internal structure of Mars in *Mars*, edited by H. H. Kieffer, B. M. Jakosky, C. W. Snyder, and M. S. Matthews, p. 184-208. The University of Arizona Press, 1992.

- Luhmann, J. G., and S. J. Bauer, Solar wind effects on atmospheric evolution at Venus and Mars, in *Venus and Mars: Atmospheres, ionospheres, and solar wind interactions; Proceedings of the Chapman Conference*, p. 417-430, 1992.
- Luhmann, J. G., Johnson, R. E., and M. H. G. Zhang, Evolutionary impact of sputtering of the Martian atmosphere by O⁺ pick up ions, *Geophys. Res. Lett.* **19**, 2151-2154, 1992.
- Mancinelli, R. L., and C. P. McKay, The evolution of nitrogen cycle, *Origins Life Evol. Biosph.* **18**, 311-325, 1988.
- McElroy, M. B., Kong, T. and, and Y. L. Yung, Photochemistry and evolution of Mars' atmosphere: A Viking perspective, *J. Geophys. Res.* **82**, 4379-4388, 1977.
- McEwen, A. S., Malin, M. C., Carr, M. H., and W. K. Hartmann, Voluminous volcanism on early Mars revealed in valles Marineris, *Nature* **397**, 584-586, 1999.
- McKay, C. P., and C. R. Stoker, The Early Environment and its Evolution on Mars: Implications for Life, *Rev. Geophys.* **27**, 189-214, 1989.
- McSween H. Y., What have we learned about Mars from SNC meteorites, *Meteoritics* **29**, 757-779, 1994.
- Melosh, H. J. and A. M. Vickery, Impact erosion of the primordial atmosphere of Mars, *Nature* **338**, 487-489, 1989.
- Miller, S. L., A production of amino acids under possible primitive Earth conditions, *Science* **117**, 528-529, 1953.
- Miura, T. Kayaguchi, T., and Y. Tanaka, Atmospheric electric potential measurements of ash clouds generated by pyroclastic flows at Unzen volcano, Japan, *Geophys. Res. Lett.* **23**(14), 1789-1792, 1996.
- Mouginis-Mark, P., L. Wilson, and M. Zuber, The physical volcanology of Mars in *Mars*, edited by H. H. Kieffer, B. M. Yakosky, C. W. Snyder and M. S. Matthews, p. 425-452, The University Arizona Press, Tucson, Arizona, 1992.
- Mouginis-Mark, P. J., and L. Wilson, New styles of Martian volcanic activity revealed by Mars Orbiter Camera images. *The Fifth International Conference on Mars*, abstract no. 6051, 1999.
- Mouginis-Mark, P. J., Martian volcanoes seen in cross-section in Mars Orbiter Camera images, *32nd Annual Lunar and Planetary Science Conference*, abstract no.1483, 2001.
- Mursky, G., *Introduction to Planetary Volcanism*. Prentice Hall, USA. 1996.

- Navarro-González, R., Basiuk, V. A. and M. Rosenbaum, Lightning associated to Archean volcanic ash-gas clouds, in *Chemical evolution: Physics of the origin and evolution of life*, edited by J. Chela-Flores and F. Raulin, p. 123-142, Kluwer Academic Press. Netherlands. 1996.
- Navarro-González, R., and V. A. Basiuk, Prebiotic synthesis by lightning in Martian volcanic plumes, in *Exobiology: Matter, energy, and information in the origin and evolution of life in the Universe*. Edited by J. Chela-Flores and F. Raulin, p. 255-260, Kluwer Academic Press. Netherlands. 1998.
- Navarro-González, R., Molina, M. J., and L.T. Molina, Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early earth, *Geophys. Res. Lett.* **25**, 3123-3126, 1998.
- Navarro-González, R., Molina, M.J. and L.T. Molina, The chemistry of Archean volcanic lightning in *The Role of Radiation on the Origins of Life*, edited by M Akobayashi, Fujii and R. Navarro-González, Kyoto University Press, 2000.
- Navarro-González, R., McKay, C. P., and D. A Nna Mvondo, Possible nitrogen crisis for Archean life due to reduced nitrogen fixation by lightning, *Nature* **412**, 61-64, 2001.
- Nicolet, M. On the production of nitric oxide by cosmic rays in the mesosphere and stratosphere. *Planet. Space Sci.* **23**, 637-649. 1975.
- Nna Mvondo, D., Navarro-González, R., McKay, C. P., Coll, P., and F. Raulin, Production of nitrogen oxides by lightning and coronae discharges in simulated early Earth, Venus and Mars environments, *Adv. Space. Res.* **27**, 217-223, 2001.
- Ollier, C., *Volcanoes*, Basil Blackwell Inc. New York, 1988.
- Picrazzo, E., and C. F. Chyba, American Astronomical Society, *DPS Meeting 31th*. Abstract 71.01, 1999.
- Rasool, S. I., and L. LeSergeant, Volatile outgassing from Earth and Mars: Implications of the Viking results, *Nature* **266**, 822-823, 1977.
- Ringwood, A. E., Composition of the earth's core and implications for the origin of the Earth, *Geochem. J.* **11**, 111-135, 1977.
- Sandin, T. R., *Essentials of Moderns Physics*, p.82, Addison Wesley, USA, 1989.
- Salanave, L. E., *Lightning and its spectrum. An Atlas of photographs*, Univ. of Arizona Press, Tucson, 1980.

- Schubert, G., Solomon, S. C., Turcotte, D. L., Drake, M. J., and N. H. Sleep, Origin and thermal evolution of Mars in *Mars* edited by H. H. Kieffer, B. M. Jakosky, C. W. Snyder, and M. S. Matthews, p. 147-183, The University of Arizona Press, 1992.
- Schubert, G., Stevenson, D., and P. Cassen, Whole planet cooling and the radiogenic heat source contents of the Earth and Moon, *J. Geophys. Res.* **85**, 2531-2538, 1980.
- Schwartz, A. W., and A. Henderson-Sellers, Glaciers, volcanic islands and the origins of life, *Precambrian Res.* **22**, 167-174, 1983.
- Schwartz, A. W., Voet, A. B., and M. Van Der Veen, Recent progress in the prebiotic chemistry of HCN. *Origins Life* **14**, 91-98, 1984.
- Sheperd, J. B., Aspinall, W. P., Rowley, K. C., Pereira, J., Sigurdsson, H., Fiskes, R. S., and J. F. Tomblin, The eruption of Soufrière volcano, St Vincent April-June 1979, *Nature* **282**, 24-28, 1979.
- Solomon, S. C., Johnson, C. L., Head, J. W., Zuber, M. T. Neumann, G. A., Aharonson, O. Phillips, R J, Smith, D E, Frey, H V, Golombek, M P, Banerdt, W B, Carr, M H, and B M. Jakosky, What Happened When on Mars?: Some Insights into the Timing of Major Events from Mars Global Surveyor Data, *Eos. Trans. AGU*, **82** (20), Spring Meet. Suppl., Abstract P31A-06, 2001.
- Sparks R. S. J., Bursik, M- I., Carey, S. N, Gilbert J. S., Glaze, L. S., Sigurdsson H. and A. W. Woods. *Volcanic Plumes*, John Wiley & Sons, NY, 1997.
- Squyres S. W., Wilhelms, D. E., and A. C. Moosman, Large-scale volcano-ground ice interactions on Mars, *Icarus* **70**, 385-408, 1987.
- Stothers, R. B., Basaltic fissure eruptions, plume heights, and atmospheric aerosols, *Geophys. Res. Lett.* **13**, 725-728, 1986.
- Summers, D. P., and S. Chang, Experimental results on the prebiotic fixation of nitrogen under a neutral atmosphere by iron (II) in *Circumstellar Habitable Zones*, *Proceedings of the First International Conference*, edited by L. R. Doyle, p.63-66, Travis House Publications, CA, USA, 1996.
- Tanaka, K. L., Scott D. H., and R. Greeley, Global stratigraphy in *Mars* edited by edited by H. H. Kieffer, B. M. Jakosky, C. W. Snyder, and M. S. Matthews. pp. 345-382, The University of Arizona Press, 1992.
- Uman, M. A., *The lightning discharge* Academic Press Inc. Orlando FL. 1987

- Uman, M., and P. M. Krieder, Natural and artificially initiate lightning, *Nature* **246**, 457-464, 1989.
- Wadhwa, M., Redox state of Mars upper mantle and crust from Eu anomalies in shergottite pyroxenes, *Science* **291**, 1527-1530, 2001.
- Walker, J. C. G., *Evolution of the atmosphere*, McMillan Publishing Co. Inc., New York, 1977.
- Wänke, H., and G. Dreibus, Chemistry and accretion history of Mars, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **A349**, 285-293, 1994.
- Wänke, H., Constitution of the terrestrial planets, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **A303**, 287-302, 1981.
- Whittet, D.C.B., Is extraterrestrial organic matter relevant to the origin of life on Earth? *Origins Life Evol. Biosph.* **27**, 249-262, 1997.
- Wilson, L., and J. W. Head, A comparison of volcanic eruption processes on Earth, Moon, Mars, Io and Venus, *Nature* **302**, 663-669, 1983.
- Wilson, L., and J. W. Head, Mars: Review and analysis of volcanic eruption theory and relationships to observed landforms, *Rev Geophys.* **32**, 221-263, 1994.
- Wilson, L., and P. Mouginis-Mark, Styles of phreatomagmatic activity adjacent to volcanic constructs on Mars, *Eos. Trans. AGU*, **82** (20), Spring Meet. Suppl., Abstract V42A-11, 2001.
- Williams, H., and A. McBirney, *Volcanology*. Freeman, Cooper & Co. San Francisco, USA, 1979.
- Wong, M. P., Sakimoto, S. E. H., and J. B. Garvin, *32nd Annual Lunar and Planetary Science Conference*, abstract no.1563. 2001.
- Woodcock, A. H. y Spencer, A.T. Lava-sea-air contact areas as sources of sea salt particles in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* **66** (9), 2873-2887. 1961.
- Woods, A. W., A model of the plumes above basaltic fissure eruptions, *Geophys. Res. Lett.* **20**, 1115-1118, 1993.
- Wright, I. P., Grady, Monica M., and C. T. Pillinger, Chassigny and the nakhlites: Carbon bearing components and their relationship to Martian environmental conditions. *Geochim. Cosmochim Acta* **56**, 817-826, 1992.

- Wyatt, M. B., Hamilton, V. E., McSween, H. Y., Jr., and P. R. Christensen, Analysis of Martian volcanic surface materials using MGS TES data: II. Classification methods and application to TES data. *31st Annual Lunar and Planetary Science Conference*, abstract no. 1959, 2000.
- Yung Y. L., Strobel, D. F., Kong, T. Y., and M. B. McElroy, Photochemistry of nitrogen in the Martian atmosphere. *Icarus* **30**, 26-41, 1977.
- Zahnle, K. J., Photochemistry of Methane and the formation of Hydrocyanic acid (HCN) in the Earth's early atmosphere, *J. Geophys. Res.* **91**, 2819-2834, 1986.

Artículos Publicados

1. Segura, A. and Navarro-González, R. Experimental simulation of volcanic lightning on early Mars. in *Astrobiology*, J. Chela-Fores *et al.* (eds.) pp 293-296. Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 2000.

2. Segura, A. and Navarro-González, R. Experimental Simulation of early Martian volcanic lightning. *Adv. Space Res.* **27**, 201-206. 2001.

3. Navarro-González, R. and Segura, A. Volcanic Lightning and the Availability of Reactive Nitrogen and Phosphorus for Chemical Evolution, in *Exobiology: First Steps in the Origin of Life in the Universe*, J. Chela-Flores *et al.* (eds.). Kluwer Academic Pub, Dordrecht, (en pensa).

EXPERIMENTAL SIMULATION OF VOLCANIC LIGHTNING ON EARLY MARS

ANTÍGONA SEGURA AND RAFAEL NAVARRO-GONZÁLEZ

Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México.

Circuito Exterior C.U., A. Postal 70-543, 04510, México, D.F., México.

Abstract

A mixture of probable volcanic gases was reproduced and irradiated by a high-energy infrared laser beam to simulate volcanic lightning on early Mars in order to determine the possible role of this phenomenon in prebiotic synthesis. Analysis of products was performed using a gas chromatograph interfaced in parallel with an infrared detector and a quadrupole mass spectrometer. Hydrogen cyanide, a key molecule for prebiotic synthesis, was detected among the products.

1. Introduction

Lightning produced in explosive volcanic eruption columns may have been the main source of fixed nitrogen and was therefore a favorable environment for prebiotic synthesis (Navarro-González, *et al.*, 1996) on early Earth (Navarro-González, *et al.*, 1998) and early Mars (Navarro-González and Basiuk, 1998).

Explosive eruption column of a volcano is relevant to prebiotic chemistry due to (1) the presence of reduced magmatic gases; (2) the production of volcanic lightning activity; and (3) the fast escape of the nascent molecules from the high temperature zone at some speeds (Navarro-González and Basiuk, 1998).

The exploration of Mars has shown that life may have developed about 3.8 billion years ago. Since volcanism was globally distributed (Mouginis-Mark *et al.*, 1992) during its early history, volcanic plumes could have been a favorable environment for the production of key molecules needed for chemical evolution and the origins of life.

2. Volcanism on Mars

Volcanic activity on Mars extended for a long period and volcanic surfaces cover more than half of Mars (Mouginis-Mark *et al.*, 1992). Numerical simulations have shown that explosive activity would occur if magma volatile contents exceed 0.01 weight percent on Mars (Wilson and Head, 1983). An explosive or plinian volcanic eruption is

characterized by magma that disrupts into very small fragments that become locked to an expanding gas plume rising buoyantly from the vent (Wilson and Head, 1994). Because of the lower martian gravity, nucleation of magma would occur at systematically greater depths than on Earth since volatile solubility is pressure-dependent, volatile release would likely be more efficient (Mouginis-Mark, *et al.*, 1992). More vigorous gas release and higher eruption rates in Martian magmas compared with those on Earth imply that it may have been common for basaltic magmas to produce plinian eruptions (Mouginis-Mark, *et al.*, 1992).

The oldest volcanic units identified on Mars are plateau plains that were formed by fissure eruptions (Greeley and Spudis, 1981). It has been shown that basaltic fissure eruptions can produce buoyant plumes of several kilometers when interaction with water is present (Woods, 1993). Then, because groundwater is an important part of Mars's upper crust (Wilson and Head, 1994) volcanic plumes may have been common on this planet.

2.1 VOLCANIC GASES ON EARLY MARS

Kuramoto and Matsui (1996) have developed a thermodynamic model considering a hot Earth which accreted homogeneously to calculate partitioning of H and C among fluid, silicate melt and molten metallic iron within a growing Earth at temperatures from 2000 to 2500 K and pressures from 0.2 to 5 GPa. The planetesimals accreted had the composition given by the two-component model slightly modified from Ringwood (1977) and Wanke (1981). On the two-component model is considered that accreting rock of a terrestrial planet is a mixture of a highly reduced, volatile free component A, and an oxidized, volatile rich component B (Kuramoto and Matsui, 1996). Kuramoto (1997) applied this model to Mars using a mixing fraction of 35% for the volatile-rich component. Because nitrogen was not considered in Kuramoto's model, for the experiment it is included considering the C/N ratio from the magmatic component measured on Nakhilites and Chassigny meteorites (Wright, *et al.*, 1992).

The major volcanic provinces on Mars are due to upwelling mantle plumes, similar to hot spots on Earth (Schubert, *et al.*, 1992), this kind of volcanism comes from the deepest layer of the mantle. We choose the mixture formed at higher pressures because it has more probability to have been kept in the mantle and later degassed by volcanism.

3. Experimental

Volcanic lightning was simulated in the laboratory by focusing an infrared Nd-YAG laser that produce a Laser Induced Plasma (LIP). The laser delivers a beam of 1.06 μm photons with an energy of 480 mJ per pulse in 5-7 ns at 10 Hz. The beam was focused inside a closed Pyrex flask with a plano-convex optical glass lens coated with an anti-reflecting film and obtaining a focal spot size of $\sim 9.7 \mu\text{m}$. The energy deposited into the system was determined by the difference between the input laser energy and that transmitted by the LIP, and quantified with a power and energy measurement system. About 60% of the input laser energy was transmitted by the LIP at 194 mbar of 0.64 CH₄, 0.24 H₂, 0.10 H₂O, 0.02 N₂. The samples were irradiated 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25 and 30 minutes to

determine the energy yields. Each experiment was repeated three times in order to calculate errors.

The gases used for LIP irradiation were ultra-high purity ($\text{CH}_4=99.97\%$, $\text{H}_2=99.99\%$ and $\text{N}_2=99.99\%$), supplied by Praxair, Inc. The anhydrous mixture was prepared using a Linde mass flow measuring and control gas blending console (FM4660) equipped with fast response mass flow control modules (FRC) of $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ capacity. Water was added later as vapor to avoid condensation.

4. Results and Discussion

Analyses of the gases were performed using a Hewlett Packard (HP) gas chromatograph 5890 series interfaced in parallel with a HP FTIR-detector (model 5965) and a HP quadrupole mass spectrometer (5989B) equipped with an electron impact and chemical ionization modes. Table 1 lists the compounds identified. The main products have been identified as hydrocarbons and an uncharacterized yellow film deposit. It is especially relevant the presence of hydrogen cyanide (HCN) among the resultant compounds.

TABLE 1 Relative abundance of volcanic lightning products

Compound	Identification technique	Relative Abundance
Acetylene	MS, IR	1
Ethylene	MS, IR	1.0×10^{-2}
Ethane	MS, IR	3.5×10^{-2}
1-propene	MS, IR	1.0×10^{-2}
Hydrogen cyanide	MS, IR	3.0×10^{-1}
1,2-propadiene	MS, IR	1.5×10^{-2}
1-propyne	MS	4.5×10^{-2}
1-buten-3-yne	MS	3.0×10^{-2}
1-butyne	MS	5.0×10^{-1}
1,3-butadiyne	MS	1.0×10^{-1}
2-butyne	MS	5.0×10^{-1}
Benzene	MS, IR	1.0×10^{-2}

In order to explore the possibility that HCN could be formed in the volcanic plume due to its high temperature, a thermochemical model was developed. The model considers the formation of chemical species with one and two atoms of carbon from the original gas mixture used in the experiment, at temperatures between 1000 and 5000 K. According to the model, the HCN is formed above ~ 1600 K. Analysis of the orthopyroxene-silica assemblage in ALH84001, the oldest Martian meteorite, indicates a magmatic temperature of ~ 1700 K at 40 km depth in the planet (Kring and Gleason, 1997). But models of the Martian interior show that mantle temperatures were lower

about 1200 K (McSween, 1994); consequently HCN may have been a characteristic product of volcanic lightning. Therefore volcanic lightning on early Mars may have formed important quantities of HCN, a key molecule for origins of life and could have been an important source of fixed nitrogen.

References

- Greeley R. and Spudis P.D. (1981) *Volcanism on Mars, Reviews of Geophysics and Space Physics* **19**, 13-41
- Kring, D.A. and Gleason, J.D. (1997) Magmatic temperatures and compositions on early Mars as inferred from the orthopyroxene-silica assemblage in Alan Hills 84001. *Meteoritics and Planetary Science Supplement* **32**, 4, A74
- Kuramoto, K. (1997) Accretion, core formation: H and C evolution of the Earth and Mars. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **100**, 3-20
- Kuramoto K. and Matsui T. (1996) Partitioning of H and C between the mantle and core during the core formation in the Earth: its implications for the atmospheric evolution and redox state of early mantle. *J. Geophysical Research* **101** (E6), 14, 909-14,932
- McSween, H.Y. (1994) What we have learned about Mars from SNC meteorites. *Meteoritics* **29**, 757-779.
- Mouginis-Mark, P., Wilson, L., and Zuber, M. (1992) The physical volcanology of Mars in H.H. Kieffer, B.M. Yakosky, C.W. Snyder, M.S. Matthews (eds.), *Mars*, The University Arizona Press, pp 425-452
- Navarro-González, R., Basiuk, V.A. and Rosembaum, M. (1996) Lightning associated to archean volcanic ash clouds in J. Chela-Flores and F. Raulin (eds.), *Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp 123-142
- Navarro-González, R. and Basiuk V.A. (1998) Prebiotic synthesis by lightning in martian volcanic plumes in J. Chela-Flores and F. Raulin (eds.), *Exobiology: Matter, Energy and Information in the Origin and Evolution of Life in the Universe*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands pp 255-260
- Navarro-González, R., Molina, M.J. and Molina L.T. (1998) Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early Earth. *Geophysical Research Letters* **25**, 16, 3123-3126
- Ringwood, A.E. (1977) Composition of the Earth's core and implications for the origin of the Earth. *Geochemical J.* **11**, 111-135
- Schubert G., Solomon S.C., Turcotte, D.L., Drake, M.J. and Sleep N.H. (1992) Origin and thermal evolution of Mars in H.H. Kieffer, B.M. Yakosky, C.W. Snyder, M.S. Matthews (eds.) *Mars*, The University Arizona Press pp 147-183
- Wanke H. (1981) Constitution of the terrestrial planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **A303**, 287-302
- Wilson, L. and Head, J.W. (1983) A comparison of the volcanic eruption processes on Earth, Moon, Io and Venus. *Nature* **302**, 663-669
- Wilson L. and Head J.W. (1994) Mars: Review and analysis of volcanic eruption theory and relationships to observed landforms. *Reviews of Geophysics* **32**, 3, 221-263
- Woods A.W. (1993) A model of the plumes above basaltic fissure eruptions. *Geophysical Research Letters* **20**, 12, 1115-1118
- Wright J.P., Grady, M.M. and Pillinger C.F. (1992) Chassigny and the nakhlites: Carbon bearing components and their relationship to martian environmental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 817-826



EXPERIMENTAL SIMULATION OF EARLY MARTIAN VOLCANIC LIGHTNING

A. Segura and R. Navarro-González

Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior C.U., A. Postal 70-543, 04510. México, D.F., México.
E-mails: antigona@nuclecu.unam.mx, and navarro@nuclecu.unam.mx

ABSTRACT

A mixture of possible Martian volcanic gases were reproduced and irradiated by a high-energy infrared laser to reproduce the effects of lightning on the production of prebiotic molecules. The analysis of products were performed by a gas chromatograph interfaced in parallel with a FTIR-detector and a quadrupole mass spectrometer equipped with an electron impact and chemical ionization modes. The main products identified were hydrocarbons and an uncharacterized yellow film deposit. Preliminary results indicate the presence of hydrogen cyanide among the resultant compounds. © 2001 COSPAR
Published by Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

INTRODUCTION

An explosive or plinian volcanic eruption is characterized by magma that disrupts into very small fragments that become locked into an expanding gas plume rising buoyantly from the vent (Wilson and Head, 1994). This type of volcanic eruption is relevant to prebiotic chemistry due to (1) the presence of reduced magmatic gases; (2) the production of volcanic lightning activity; and (3) the fast escape of the nascent molecules from the high temperature zone at sonic speeds (Navarro-González and Basiuk, 1998). Navarro-González (1998) demonstrated that on early Earth, volcanic lightning might have been the most important source of fixed nitrogen in the troposphere.

The exploration of Mars has shown that geophysical conditions for development of life were present about 3.8 billion years ago. Since volcanism was globally distributed (Mouginis-Mark *et al.*, 1992) during its early history, volcanic plumes could have been favorable environments for the production of key molecules needed for chemical evolution and the origins of life.

EXPLOSIVE VOLCANISM ON MARS

Volcanic activity on Mars extended for a long period and volcanic surfaces cover more than half of Mars (Mouginis-Mark *et al.*, 1992). Numerical simulations imply that it may have been common for basaltic magmas to produce plinian eruptions due to the lower martian gravity and atmospheric pressure (Wilson and Head, 1983, Mouginis-Mark *et al.*, 1992).

The oldest volcanic units identified on Mars are plateau plains that were formed by fissure eruptions (Creeley and Spudis, 1981). It has been shown that basaltic fissure eruptions can produce buoyant plumes of several kilometers when interaction with water occurs (Woods, 1993). Then, because groundwater was

an important part of Mars's upper crust (Wilson and Head, 1994), plinian volcanic plumes may have been common on this planet.

A POSSIBLE MIXTURE OF EARLY MARTIAN VOLCANIC GASES

In order to infer a possible composition of martian volcanic gases, the results from the accretion model of Kuramoto and Matsui (1996) were used. The model considers a hot Earth which accreted homogeneously to calculate partitioning of H and C among fluid, silicate melt and molten metallic iron within a growing Earth at temperatures from 2000 to 2500 K and pressures from 0.2 to 5 GPa. The planetesimals accreted had the composition given by the two-component model slightly modified from Ringwood (1977) and Wänke (1981). The two-component model considers that the accreting refractory fraction of a terrestrial planet is composed of a mixture of a highly reduced, volatile free component A, and an oxidized, volatile rich component B (Kuramoto and Matsui, 1996). Kuramoto (1997) applied this model to Mars using a mixing composition of 35% for A and 65% for B. The major volcanic provinces on Mars were due to upwelling mantle plumes, similar to hot spots on Earth (Schubert *et al.*, 1992) and this kind of volcanism originated from the deepest layer of the mantle. The gas mixture formed at higher pressures, according to Kuramoto's model, was chosen because it was more probable that those gases were kept deep in the mantle and later degassed by volcanism. Nitrogen was not considered in Kuramoto's model, for the experiment it was included considering the C/N ratio = 19 ± 5 from the magmatic component measured on Nakhilites and Chassigny meteorites (Wright *et al.*, 1992).

EXPERIMENTAL

The gases used for volcanic lightning simulations were ultra-high purity ($\text{CH}_4=99.97\%$, $\text{H}_2=99.99\%$ and $\text{N}_2=99.99\%$), supplied by Praxair, Inc. The volcanic gas mixture chosen was the following mole fraction: 0.64 CH_4 , 0.24 H_2 , 0.10 H_2O , 0.02 N_2 at 194 mbar. The anhydrous mixture was prepared using a Linde mass flow measuring and control gas blending console (FM4660) equipped with fast response mass flow control modules (FRC) of $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ capacity. Water was added later as vapor to avoid condensation.

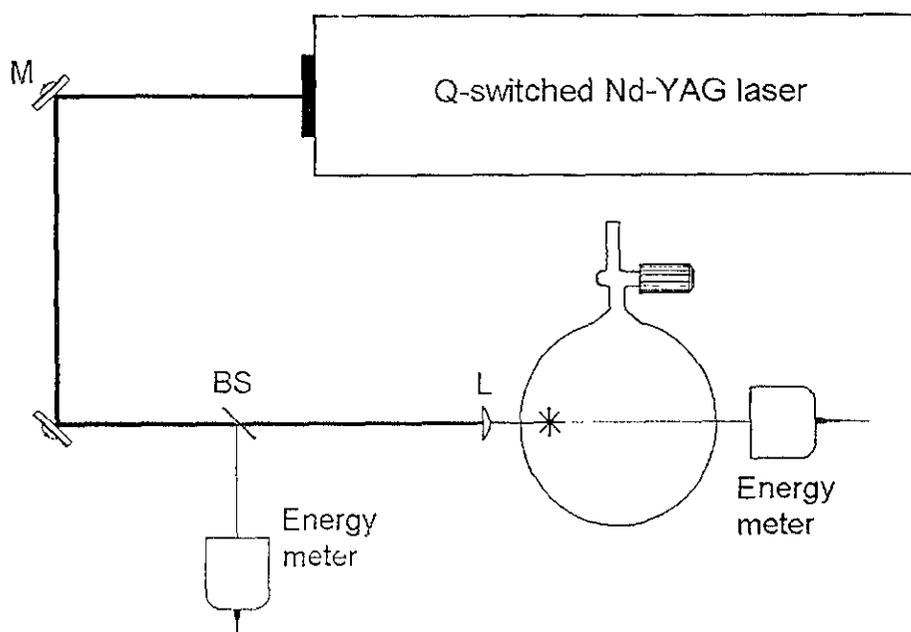


Fig. 1. Experimental design for simulating volcanic lightning. M: Mirror, BS: Beam Splitter, L: Lens

Volcanic lightning was simulated in the laboratory by focusing an infrared Nd-YAG laser that produces a laser induced plasma (LIP). The laser delivers a beam of $1.06\ \mu\text{m}$ photons with an energy of 480 mJ per pulse in 5-7 ns at 10 Hz. The beam was focused inside a closed Pyrex flask with a plano-convex optical glass lens coated with an anti-reflecting film and obtaining a focal spot size of $\sim 9.7\ \mu\text{m}$. The energy deposited into the system was determined by the difference between the input laser energy and that transmitted by the LIP, and quantified with a power and energy measurement system. About 60% of the input laser energy was transmitted by the LIP. Figure 1 shows the experimental design for the irradiation of volcanic gases. The samples were irradiated in the interval from 2.5 to 30 minutes to determine the energy yields of lightning products. Each experiment was repeated three times in order to calculate error bars.

RESULTS AND DISCUSSION

The products were analyzed using a Hewlett Packard (HP) gas chromatograph 5890 series interfaced in parallel with a HP FTIR-detector (model 5965) and a HP quadrupole mass spectrometer (5989B) equipped with an electron impact and chemical ionization modes. Figure 2 shows the mass chromatogram of the products after the irradiation. Table 1 presents peaks identification and the relative abundances (compared to acetylene) of the products. As an example of identification techniques used Figure 3 shows the absorption pattern for hydrogen cyanide and its mass spectrogram. The main products have been identified as hydrocarbons and an uncharacterized yellow film deposit. It is especially relevant the presence of hydrogen cyanide (HCN) among the resultant compounds. Other N-containing products such as ammonia and acetonitrile were not detected.

A thermochemical model was developed to predict if HCN could be formed in the volcanic plume due to its high temperature. The model considers the formation of chemical species with one and two atoms of carbon from the original gas mixture used in the experiment, at temperatures between 1000 and 5000 K. According to the model, HCN is formed above $\sim 1600\ \text{K}$. Analysis of the orthopyroxene-silica assemblage in ALH84001, the oldest martian meteorite, indicates a magmatic temperature of $\sim 1700\ \text{K}$ at 40 km depth in the planet (Kring and Gleason, 1997). But models of the martian interior show that mantle temperatures are lower, 1200 K (McSween, 1994), consequently HCN may have been a characteristic product of volcanic lightning.

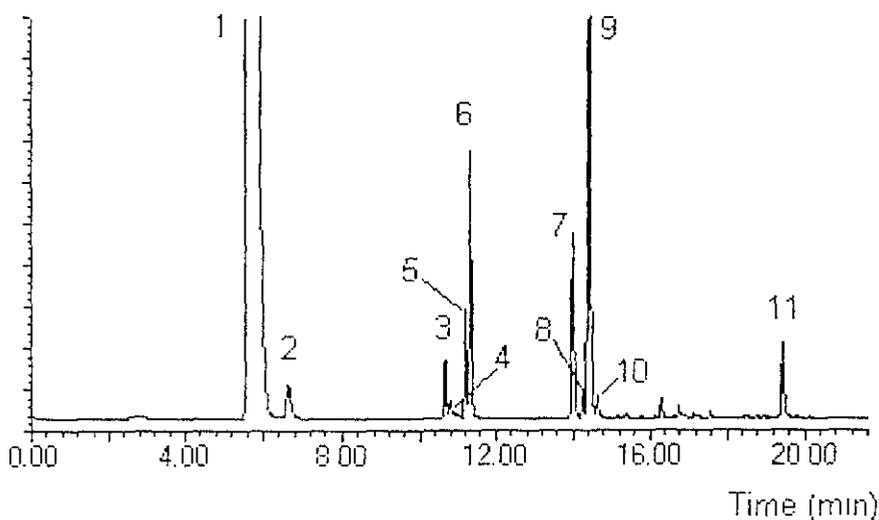


Fig. 2 SIM gas chromatogram using 26, 27, 39, 40, 41, 50, 52, 51, 66, 78 m/z , of compounds produced by 2 minutes LIP discharge irradiation of a gas mixture composed by CH_4 (61%), H_2 (21%), H_2O (10%) and N_2 (2%) For peak identification see Table 1

Table 1. Relative Abundance of Volcanic Lightning Products

Peak number	Compound	Identification technique	Relative Abundance
1	Acetylene,	MS, IR	1
	Ethylene	MS, IR	1.0×10^{-2}
2	Ethane	MS, IR	3.5×10^{-2}
3	Propene	MS, IR	1.0×10^{-2}
4	Hydrogen cyanide	MS, IR	3.0×10^{-3}
5	1,2-propadiene	MS, IR	1.5×10^{-2}
6	Propyne	MS	4.5×10^{-2}
7	1-buten-3-yne	MS	3.0×10^{-2}
8	1-butyne	MS	5.0×10^{-3}
9	1,3-butadiyne	MS	1.0×10^{-1}
10	2-butyne	MS	5.0×10^{-3}
11	Benzene	MS, IR	1.0×10^{-2}

The energy flux delivered on Mars by volcanic lightning during its early history was calculated using the expression derived by Navarro-González *et al.* (1998). The energy flux, E_F , produced by volcanic lightning is given by $E_F = MFVLQ/m$. The mass flux of volcanic material injected to the atmosphere, MF , is obtained from the total volcanic flux. Thermal models of Mars predict a flux that exponentially decays in the first billion years of the planet from 10 to $1 \text{ km}^3 \text{ yr}^{-1}$ (Schubert *et al.*, 1992), for the present work it was used. $5 \text{ km}^3 \text{ yr}^{-1}$. The analyses of the Martian meteorites indicate a density of Martian basalts of $\sim 3200 \text{ kg m}^{-3}$ (Wilson and Head, 1994), then, considering, as an upper limit, that all the erupted magma was injected to the atmosphere, $MF \sim 1.6 \times 10^{13} \text{ kg yr}^{-1}$. The electric field potential, V , of the volcanic plumes has been measured in eruptions that showed electric activity (Navarro-González *et al.*, 1996 and references therein), from these observations the average value of 20 kV m^{-1} was used. Other parameter measured in volcanic explosive eruptions is the charge to mass ratio (Q/m) which is about $8 \times 10^{-4} \text{ C kg}^{-1}$ (Gilbert and Lane, 1994). The typical length of the electric discharge, L , was calculated considering that: (1) volcanic lightning is exhibited during high-velocity emission of tephra ($>100 \text{ m s}^{-1}$). (2) it is confined to the youngest part of the cloud and (3) cloud to ground discharges come from the top of the recently formed cloud (Anderson, 1965). Considering that the recently expelled tephra ascends as a projectile launched at an initial speed v , the maximum altitude, h , reach by it will be given by $h = v/2g$, being g the acceleration due to gravity. So, a plume with $v = 100 \text{ m s}^{-1}$ would ascend around 500 m on

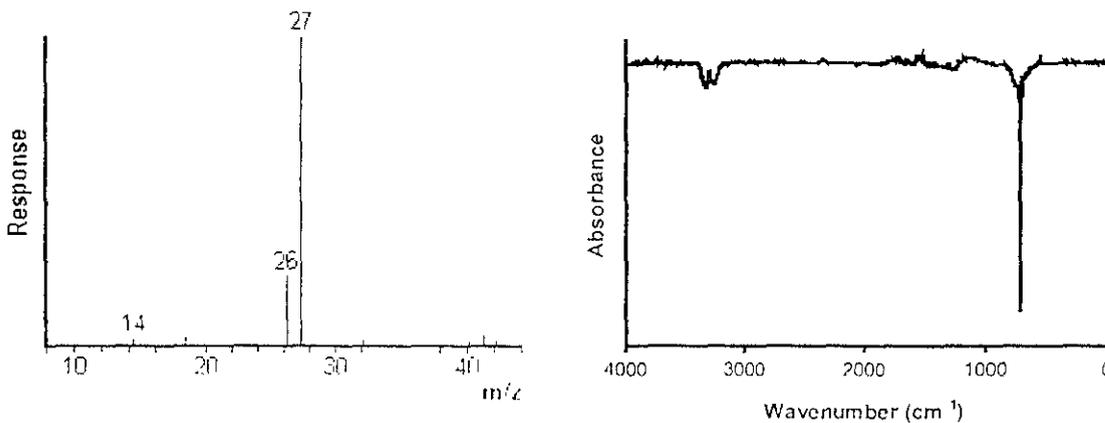


Fig. 3. Electron impact (70 eV) mass spectrum and infrared spectrum for hydrogen cyanide obtained after 2 minutes of LIP discharge irradiation of C H_3 (6.4%), H_2 (7.4%), H_2O (10%) and N_2 (2%) at 194 mbar

Earth, which coincide with observations. On Mars, where eruption speeds will be 1.5 times larger than on Earth for the same mass eruption rates and volatile content (Wilson and Head, 1994), the altitude reached by recently formed volcanic plumes would be about 3 km. Because the rising of a volcanic cloud highly depends on its interaction with air, this value is an upper limit.

The energy flux available on early Mars in volcanic lightning was estimated to be $E_F \sim 8 \times 10^{17} \text{ J yr}^{-1}$, that represents a surface flux density of $\sim 5 \times 10^3 \text{ J yr}^{-1} \text{ km}^{-2}$, on early Earth this flux density was $\sim 2 \times 10^4 \text{ J yr}^{-1} \text{ km}^{-2}$ (Navarro-González *et al.*, 1998). Currently, we are calculating the possible contributions of fixed nitrogen by other endogenous as well as exogenous sources in order to determine the potential role of volcanic lightning on nitrogen fixation in early Mars.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by grants from the National Autonomous University of Mexico (DGAPA-IN102796) and the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT 32531-T).

REFERENCES

- Anderson, A., S. Björnsson, C. Duncan, S. G. Blanchard, J. Hughes, S. Jónasson, C. B. Moore, H. J. Survilas, and B. Vonnegut, Electricity in volcanic clouds, *Science*, **148**, 1179-1189, 1965.
- Gilbert, J. S., and S. L. Lane., Volcanic Ash and Aviation Safety: Proceedings of the First International Symposium on Volcanic Ash and Aviation Safety. *Geol. Surv. Bull.* 2047, p 31-38, Washington, D.C., 1994.
- Greeley R., and P. D. Spudis, Volcanism on Mars, *Rev of Geophys. Space Phys.*, **19**, 13-41, 1981.
- Kring, D. A., and J. D. Gleason, Magmatic temperatures and compositions on early Mars as inferred from the orthopyroxene-silica assemblage in Alan Hills 84001, *Met. Planet. Sci. Suppl*, **32**, 4, A74. 1997.
- Kuramoto, K., Accretion, core formation, H and C evolution of the Earth and Mars, *Phys. Earth Planet. Int.* **100**, 3-20 1997.
- Kuramoto K., and T. Matsui, Partitioning of H and C between the mantle and core during the core formation in the Earth: its implications for the atmospheric evolution and redox state of early mantle, *J. Geophys. Res.*, **101** (E6), 14, 909-14,932. 1996.
- McSween, H. Y., What we have learned about Mars from SNC meteorites, *Meteoritics*, **29**, 757-779, 1994.
- Mouginis-Mark, P., L. Wilson, and M. Zuber. The physical volcanology of Mars in *Mars*, eds. H. H. Kieffer, B. M. Yakosky, C. W. Snyder and M. S. Matthews, pp. 425-452, The University Arizona Press, Tucson, Arizona, 1992.
- Navarro-González, R., V. A. Basiuk, and M. Rosembaum, Lightning associated to archean volcanic ash clouds in *Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life*, eds. J. Chela-Flores and F. Raulin, pp 123-142, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.
- Navarro-González, R., and V. A. Basiuk, Prebiotic synthesis by lightning in martian volcanic plumes in *Exobiology Matter, Energy, and Information in the Origin and Evolution of Life in the Universe*, eds. J. Chela-Flores and F. Raulin, pp. 255-260, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1998.
- Navarro-González, R., M. J. Molina, and L. T. Molina, Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early Earth, *Geophys Res Lett.* **25**, 3123-3126. 1998.
- Ringwood, A. E., Composition of the Earth's core and implications for the origin of the Earth, *Geochem. J.*, **11**, 111-135. 1977.
- Schubert, G., S. C. Solomon, D. I. Turcotte, M. J. Drake, and N. H. Sleep, Origin and thermal evolution of Mars in *Mars*, eds. H. H. Kieffer, B. M. Yakosky, C. W. Snyder, and M. S. Matthews, pp.147-183, The University Arizona Press, Tucson, Arizona, 1992.
- Wanke, H., Constitution of the terrestrial planets, *Philos Trans R Soc Lond*, **A303**, 287-302, 1981.

- Wilson, L., and J. W. Head, A comparison of the volcanic eruption processes on Earth, Moon, Io and Venus, *Nature*, **302**, 663-669, 1983.
- Wilson, L., and J. W. Head, Mars: Review and analysis of volcanic eruption theory and relationships to observed landforms, *Rev Geophys.*, **32**, 3, 221-263, 1994.
- Woods, A. W., A model of the plumes above basaltic fissure eruptions, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 12, 1115-1118, 1993.
- Wright, I. P., M. M. Grady, and C. T. Pillinger, Chassigny and the nakhlites: Carbon bearing components and their relationship to martian environmental conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 817-826, 1992.

VOLCANIC LIGHTNING AND THE AVAILABILITY OF REACTIVE NITROGEN AND PHOSPHORUS FOR CHEMICAL EVOLUTION

RAFAEL NAVARRO-GONZÁLEZ AND ANTÍGONA SEGURA

Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior, Ciudad Universitaria. Apartado Postal 70-543, México, D.F. 04510 MEXICO.

Abstract. Nitrogen and phosphorous are two essential elements for life that belong to the same chemical group in the periodic table. Nitrogen is believed to have been present mainly in the early atmosphere as molecular nitrogen, an inert gas under most atmospheric conditions. Phosphorous was present mainly in the lithosphere as the relatively insoluble apatite. If these two elements played a role in the origins of life, some mechanisms for making them available for chemical evolution must have operated in the early history of the Earth and Mars. We review here a novel mechanism to fix atmospheric nitrogen and to reduce phosphate into phosphite (a soluble compound) by lightning discharges occurring inside explosive volcanic clouds.

1. Introduction

Nitrogen and phosphorus are fundamental elements for life. Nitrogen is present in structural (*e.g.*, proteins), catalytic (*e.g.*, enzymes and ribozymes), energy transfer (*e.g.*, ATP) and information storage (RNA and DNA) biomolecules. Atmospheric and planetary models suggest that nitrogen was abundant in the early atmospheres of Earth and Mars as dinitrogen (N_2), an inert gas under normal atmospheric conditions. To be available for prebiotic synthesis it must be converted into hydrogen cyanide, ammonia and/or nitrate, in a process referred as nitrogen fixation. Due to the strength of the triple bond in N_2 , nitrogen fixation, while thermodynamically favored is kinetically restricted (Navarro-González *et al.*, 2001). In a reducing atmosphere dominated by CH_4 - N_2 , thunderstorm lightning efficiently produces HCN and NH_3 (Toupance *et al.*, 1975; Stribling and Miller, 1987; Chameides and Walker, 1981). Nevertheless, photochemical and geochemical constraints strongly suggest that the early atmosphere was weakly reducing, dominated by CO_2 and N_2 with traces of CH_4 , CO, and H_2 (Kasting, 1993). Under these conditions, HCN is no longer synthesized in the lightning channel and instead NO is formed (Navarro-González, *et al.*, 2001 and references therein) NO has not

yet been implicated in the syntheses of amino acids, purines or pyrimidines under prebiotic conditions. The lack of formation of HCN by thunderstorm lightning introduces serious barriers to the process of chemical evolution in the early Earth.

Phosphorous, on the other hand, is present in ribozymes, ATP, RNA and DNA molecules. This element occurs naturally as apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$), an insoluble mineral (Glindemann *et al.*, 1999). In order to be available for prebiotic process, phosphorus must be reduced to hydrophosphites or phosphites. Recent experimental work conducted in this laboratory and elsewhere show that the lightning formed in volcanic clouds during highly explosive eruptions may be an important source of reactive nitrogen and phosphorus. This paper reviews the available knowledge on the role of volcanic lightning in chemical evolution.

2. Explosive volcanism

Volcanic plumes were proposed as a viable environment for prebiotic synthesis because volcanism was a very common phenomenon in the Archean (Fox and Harada, 1961; Harada and Fox, 1964). The range of styles of volcanic activity on a planet is a complex function of the physical properties of magma (for example, volatile content and viscosity) and the environmental conditions, mainly atmospheric pressure and acceleration due to gravity (Wilson and Head, 1983). Explosive volcanism is caused by (1) degassing of juvenile volcanic gases dissolved at high pressure, (2) the interaction with magma with external water (ground, lake or sea) or (3) some combination of both (Sparks *et al.*, 1997). During these eruptive episodes, the magma and part of the volcanic system are fragmented in particles known as pyroclasts. A volcanic plume is formed by the discharge of a mixture of pyroclasts and magmatic gases into the atmosphere. Such plumes typically exhibit strong electric fields and generate copious lightning discharges of hundreds of meters in length at rates of $10\text{-}10^2$ flash min^{-1} in and around the plume near the eruption site (Navarro-González *et al.*, 1996). The compounds formed in the volcanic lightning channel can escape the high temperature zone of the eruption site at sonic or supersonic speeds and be injected into the troposphere and stratosphere where they would undergo photochemical processing. These characteristics allow volcanic plumes to serve as natural chemical reactors.

The chemical compounds formed by volcanic lightning depend on the composition of magmatic gases. Composition of the volcanic gases is controlled by the oxidation state of the upper mantle that is characterized by the ratio of iron oxides to metallic iron (Whittet, 1997 and references therein). The oxidation state of a planet is a result of its accretionary history and later evolution. There are two accepted models for the accretion of terrestrial planets: heterogeneous and homogeneous. Roughly, the type of accretion describes the variation in time of the accreting material. In a homogenous accreted planet, with metallic iron present in its upper mantle, the volcanic gases would be reduced. A planet heterogeneously accreted would lead to volcanic emissions composed mainly by H_2O and CO_2 . The latter is the case of Earth (Ahrens *et al.*, 1989) and the homogenous one corresponds to Mars (Dreibus and Wänke, 1989)

VOLCANIC LIGHTNING

2.1. VOLCANISM ON EARLY EARTH

Volcanism was a widespread phenomenon in the early Earth as indicated through the geologic record (BVSP, 1981). More than 50% of the rocks deposited during the Archean are volcanic, particularly of mafic and ultramafic origin. Basaltic volcanism is not explosive unless magma has a significant content of dissolved volatiles or interacts with underground or ground water causing fragmentation of the magma (Sparks *et al.*, 1997). The explosiveness depends also on the rate of magma eruption. Accretion planetary models and geologic evidence indicate that early Earth had a mantle richer in volatiles, abundant surface waters and had very high eruption rates that may have favored magma fragmentation and therefore the formation of volcanic plumes (Navarro-González *et al.*, 2000).

2.2. VOLCANISM ON EARLY MARS

Volcanic activity on Mars was extended for a long period and volcanic surfaces cover more than half of Mars (Mouginis-Mark *et al.*, 1992). Numerical simulations have shown that explosive activity would occur if the magma volatile content exceeds 0.01 weight percent on Mars (Wilson and Head, 1983). Because of the lower martian gravity, nucleation of magma would occur at systematically greater depths than on Earth since volatile solubility is pressure-dependent, and consequently volatile release would likely be more efficient (Mouginis-Mark, *et al.*, 1992). More vigorous gas release and higher eruption rates in martian magmas compared with those on Earth imply that it may have been common for basaltic magmas to produce plinian eruptions (Mouginis-Mark, *et al.*, 1992). The oldest volcanic units identified on Mars are plateau plains that were formed by fissure eruptions (Greeley and Spudis, 1981). It has been shown that basaltic fissure eruptions can produce buoyant plumes of several kilometers when interaction with water is present (Woods, 1993). Then, because groundwater is an important part of Mars's upper crust (Wilson and Head, 1994) volcanic plumes may have been common on this planet.

3. Volcanic Lightning: Characteristics and Simulation

3.1. MEASURED PROPERTIES OF VOLCANIC LIGHTNING

Despite several reports of volcanic lightning in the past (Navarro-González, *et al.*, 1996), few researchers have been interested in studying volcanic lightning. Based on reports of electric field potentials in volcanic plumes it has been deduced that the injection of volcanic steam and ash into the atmosphere results in an abnormal positive electrostatic field that differs from the regular fine-weather field of +100-130 V m⁻¹ by several orders of magnitude. Eruptions where field measurements of lightning activity and/or electric fields have been carried out are summarized in Table 1. The electric field data collected

during the eruptions of Aso volcano (Japan, 1959) and Sakurijama volcano (Japan, 1992) led to the interpretation that plumes have a dipole structure, being positive at their upper part and negative in their lower region (Sparks *et al.*, 1997 and references therein). The lightning discharges are hundreds of meters in length. On Earth the typical length is ~500 m (Navarro-González *et al.*, 1996; Basiuk and Navarro-González, 1996). Due to its lower gravity, for Mars it has been calculated that this length may be about 3 km (Segura and Navarro-González, 2001).

TABLE 1. Recorded characteristics of electric activity in explosive eruptions (data from Navarro-González *et al.*, 1996; Basiuk and Navarro-González, 1996 and references therein).

Volcano	Location	Flash Rate	Electric Potential
Surtsey	Surtsey, Iceland	20 flashes hr ⁻¹	30 kV m ⁻¹
Heimaey	Heimaey, Iceland		>7 kV m ⁻¹
Mt. Usu	Hokkaido, Japan		15 kV m ⁻¹ about 5 km from the volcano
Redoubt	Alaska, U.S.A	16 flashes min ⁻¹	
Mt. St. Elena	Washington, U.S.A	11 flashes min ⁻¹	20 kV m ⁻¹ at the ground and 10 kV m ⁻¹ in an aircraft at 175 km from the volcano

3.2. EXPERIMENTAL SIMULATION AND THEORETICAL MODELING OF VOLCANIC LIGHTNING

The sudden deposition of electric energy along the lightning channel produces a plasma thermally equilibrated at temperatures that exceed 10,000 K. The rapid heating of the surroundings produces a cylindrical shock wave that propagates outward. As the electric discharge column expands, it is cooled by expansion, radiative heat loss and entrainment of the surrounding gas (Borucki *et al.*, 1984). During the expanding and cooling processes, the chemical species in the hot channel maintain a state of chemical equilibrium as long as their relaxation times are shorter than the cooling rate of the hot channel. Eventually a temperature is reached at which the rates of reactions become too slow to keep chemical equilibrium and the mixing ratios of the chemical species freeze-out at this point. This freeze-out temperature (T_f) is likely to be characteristic for each chemical species (Navarro-González *et al.*, 2000). The cooling of the lightning channel generates most of the chemical products; however, the intense ultraviolet light emitted by the lightning flash can generate additional chemical species by photolysis outside the channel. For the case of nitric oxide, T_f has been found to be about 2400°C for lightning in the contemporaneous Earth's atmosphere (Borucki and Chameides, 1984). In order to model the products of lightning and in the absence of further experimental data, Navarro-González *et al.* (1998) assumed as a first order approximation that T_f was similar to all the species formed by volcanic lightning. This assumption may result in as much as an order of magnitude error in the freeze-out mixing ratios of the chemical species other than NO.

VOLCANIC LIGHTNING

Typically lightning is commonly simulated in the laboratory by arcs or sparks. These experiments have the disadvantage of sublimating the electrodes used and contaminating the plasma (Borucki *et al.*, 1988 and references therein). More sophisticated and expensive experiments now generate a plasma free of metal contamination that can simulate the hot lightning channel using lasers or microwave cavities. Laser induced plasmas (LIP) accurately simulate lightning discharges without introducing wall-effects and contamination (Borucki *et al.*, 1988).

4. Nitrogen fixation by volcanic lightning

Navarro-González *et al.* (1998) examined volcanic lightning as a mechanism to fix nitrogen on early Earth. For their experiment, it was assumed that chemical composition of Archean volcanic gases was similar to that of Hawaiian volcanoes because they arise from a primordial, undegassed reservoir deep in the Earth's mantle. The following composition was used as Archean magmatic gases: 50% H₂O, 30% CO₂, 11% N₂, 4.5% CO, and 4.5% H₂. Volcanic gases generally undergo rapid mixing with underground or ground water or with the surrounding atmosphere present outside the volcanic vent environment. Consequently, the effects of dilution of volcanic gases with water and the atmosphere were investigated, assuming that early Earth's atmosphere was composed by 80% carbon dioxide and 20% molecular nitrogen (Kasting, 1990).

The experimental designed for the irradiation of magmatic gases is shown in Figure 1. The gas mixture flows into a microwave discharge cavity where the gases were excited.

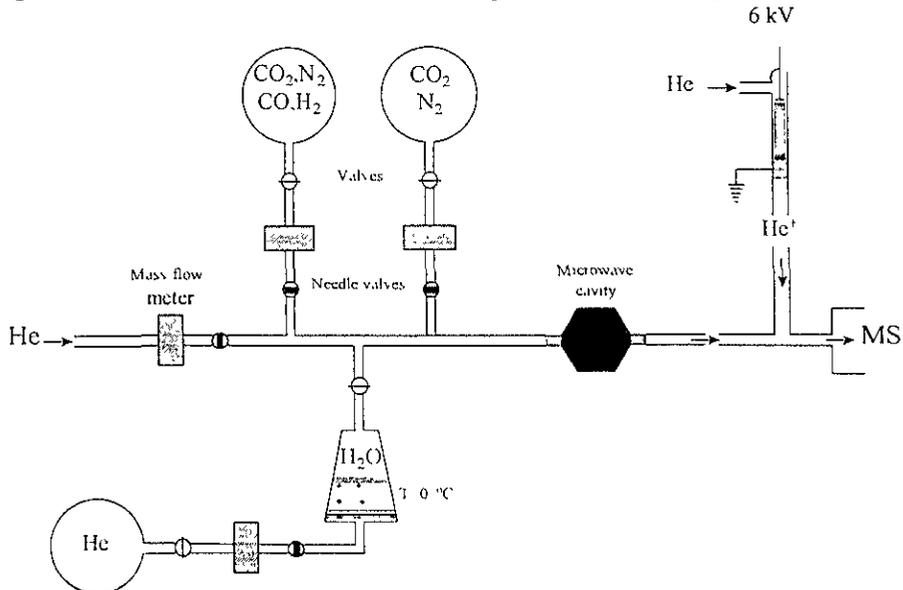


Figure 1 Experimental design for simulating volcanic lightning in a flow tube in which volcanic gases were excited by a microwave discharge and the products were analyzed downstream by positive chemical ionization mass spectrometry

Analysis of the products was performed by chemical ionization mass spectroscopy and infrared spectroscopy. A quantitative study of the experimental production efficiency of NO is given in Figure 2 as a function of dilution of the volcanic gas mixture with water and atmospheric gases. In addition, this figure also includes the predicted trends for NO and other minor species expected to form in the cooling channel of volcanic lightning.

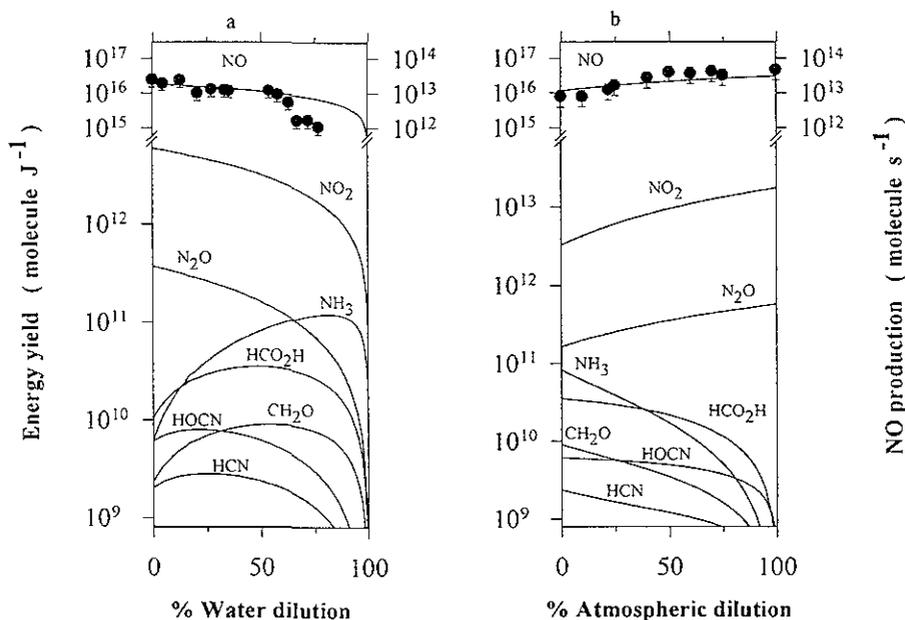


Figure 2. Production yields for several volcanic lightning products as a function of dilution of volcanic gases with (a) water and (b) the surrounding atmosphere. Lines are predicted trends from the thermochemical-hydrodynamic model whereas symbols are the experimental values derived in a microwave discharge.

The experimental and predicted trends for NO agree quite well under most conditions except at high dilutions of water vapor ($\geq 60\%$). This discrepancy is attributed to the injection of excess water in the form of aerosols when a high helium flow passes through the water bubbler. The predicted NO energy yield is estimated to be $\sim 1 \times 10^{16}$ molecule J⁻¹ for volcanic lightning produced in a Hawaiian style volcanic mixture. This value can increase to $\sim 2 \times 10^{16}$ molecule J⁻¹ in an anhydrous volcanic mixture or to $\sim 3 \times 10^{16}$ molecule J⁻¹ at 97.5% dilution of the magmatic gases with the surrounding atmosphere. If the magmatic gases are significantly diluted with water, this value can decrease down to $\sim 2 \times 10^{15}$ molecule J⁻¹ at 97.5% dilution. Other minor products predicted (see Fig. 2) were not detected experimentally on account of their extremely low product energy yields. A detailed analysis of volcanic lightning compared with other endogenous and exogenous sources showed that this source was the most important to fix nitrogen in early Earth (Navarro-González *et al.*, 2000).

VOLCANIC LIGHTNING

Segura and Navarro-González (2000) examined the effect of volcanic lightning in Martian volcanic plumes. The chemical composition of the gas mixture used in these experiments was derived from the accretion model developed by Kuramoto and Matsui (1996) that was applied to Mars by Kuramoto (1997). The composition of volcanic gases was 64% CH₄, 24% H₂, 10% H₂O, 2% N₂. This was irradiated by focusing a high-energy infrared laser beam to simulate lightning. Figure 3 shows the experimental arrangement to irradiate volcanic gases. The products of LIP irradiation were analyzed by a gas chromatograph interfaced in parallel with an infrared detector and a quadrupole mass spectrometer equipped with electron impact and chemical ionization modes. Figure 4 is the SIM chromatogram of the irradiation products. The most relevant compound for nitrogen fixation and prebiotic chemistry was HCN with an energy yield of 6×10^{14} molecules J⁻¹.

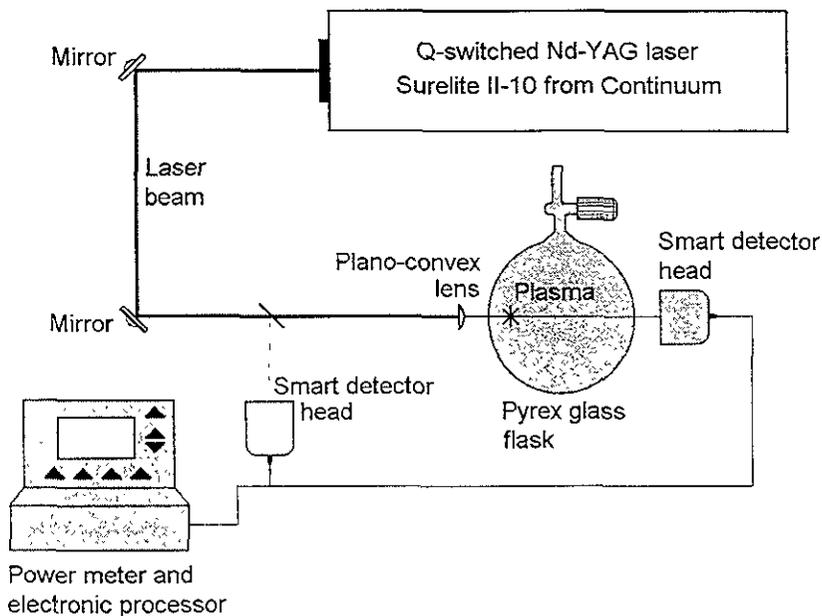


Figure 3. Experimental design for simulating volcanic lightning using a high power pulsed laser. The laser delivers a beam of 1.06 μm photons with an energy of 480 mJ per pulse in 5-7 ns at 10 Hz. The beam was focused inside a Pyrex reactor with a plano-convex optical glass lens coated with an anti-reflecting film and obtaining a focal spot size of $\sim 9.7 \mu\text{m}$. The energy deposited into the system was determined by the difference between the input laser energy and that transmitted by the LIP, using an energy measurement system.

5. Phosphorus reduction by volcanic lightning

Glindemann *et al.* (1999) and de Graaf and Schwartz (2000) studied the phosphorus reduction by volcanic lightning using the experimental assembly showed in Figure 5. In

a first set of experiments, Glindemann *et al.* (1999) used samples as solution of (Na_2HPO_4) or as pastes (mixtures of fluorapatite with montmorillonite) in water-saturated with a nitrogen atmosphere containing 1-10% CH_4 . A spark discharge was generated in the device using a domestic microwave oven. The products were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry and the results are summarized in Table 2. In 10%

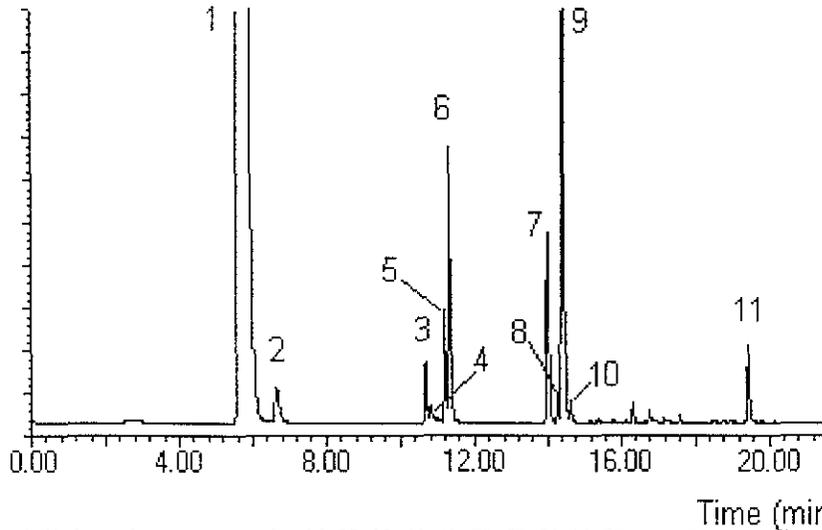


Figure 4 SIM gas chromatogram using 26, 27, 39, 40, 41, 50, 52, 54, 66, 78 m/z, of compounds produced by 25 minutes LIP discharge irradiation of a gas mixture composed by CH_4 (64%), H_2 (24%), H_2O (10%) and N_2 (2%) Peak identification 1 Acetylene + ethylene; 2 Ethane; 3. Propene; 4 Hydrogen cyanide; 5 1,2-propadiene, 6 Propyne, 7 1-buten-3-yne, 8 1-butyne; 9 1,3-butadiyne, 10. 2-butyne, 11 Benzene

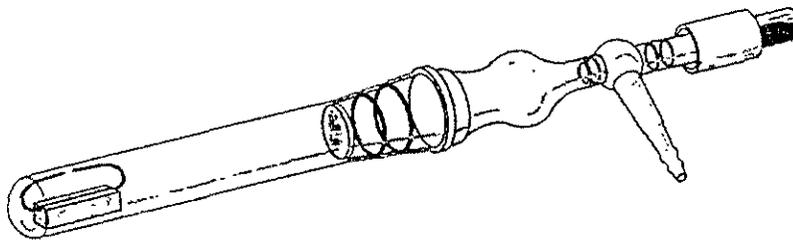


Figure 5. Experimental assembly to simulate the effects of ash in volcanic lightning. Samples were applied in quartz caps (not showed) covering the ends of the open tungsten loop and filling the system with the gas mixture. The assembly was placed into a 1 kW commercial (domestic) microwave oven. A spark discharge between the ends of the loop occurs several seconds after applying a microwave field. Reproduced from Glindemann *et al.* (1999)

VOLCANIC LIGHTNING

methane an average yield of 11% phosphite was obtained using Na_2HPO_4 as the source of phosphorous. As the content of methane in the atmospheric mixture decreased, the production efficiency of phosphite dropped to 4% in 1% CH_4 and to 0.1% in pure N_2 . In order to extend these results to a geophysical more plausible model, Glindemann *et al.* (1999) examined the reduction of fluorapatite, the most important phosphate mineral in igneous rocks. In these experiments, a yield of 7% phosphite was obtained in the presence of 10% methane. As with the experiments of Na_2HPO_4 , the yield of phosphite decreased but was still substantial. Small amounts of methylphosphonic acid could also be detected in small quantities in these experiments.

As was proposed by Segura and Navarro-González (2000, 2001), these reduced compositions may be geologically relevant for Mars, where phosphorus is an abundant element. Accretion models predicted concentrations exceeding those on Earth for volatile and moderately volatile elements (Dreibus and Wänke, 1985). Martian meteorites analyses (Banin *et al.*, 1992) and Mars Pathfinder mission results (Dreibus *et al.*, 1999) have verified the high phosphorus content on Mars. Apatite grains have been detected in the Martian meteorites (Leshin, *et al.*, 1996, Watson, *et al.*, 1994); therefore this was an available source of phosphates on Mars.

TABLE 2. Formation of phosphite by reduction of orthophosphate in $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ mixtures^a.
(from Glindemann *et al.*, 1999)

Phosphate source	Matrix ^b (wt% phosphate)	CH_4 (%in N_2)	Phosphite produced ($\mu\text{mol}/\text{mg}$ sample $\times 10^3$)	Yield (%)
Na_2HPO_4	-	10	30.0 \pm 9	11
Na_2HPO_4	-	1	11.0 \pm 3	4
Na_2HPO_4	-	0	0.3 \pm 0.4	0.1
Hydroxyapatite	Mont. (20)	10	7.0 \pm 1	6
Fluorapatite	Mont. (20)	10	9.0 \pm 0.7	7
Fluorapatite	Mont. (20)	1	4.0 \pm 2	4
Fluorapatite	Mont. (20)	0	0.6 \pm 0.6	0.5
-	Mont.	10	<0.1	-

^a The yield of phosphite is based in the amount of phosphate deposited on the loop. For hydroxyapatite and fluorapatite the theoretical formula weights have been used.

^b Mixtures were prepared with montmorillonite #26 containing the indicated wt% of the phosphate mineral shown.

De Graaf and Schwartz (2000) extended the research using gas mixtures contained 60% CO_2 , 22-40% N_2 and variable concentrations of H_2 and CO . These mixtures are based on a volcanic outgassing model studied by Navarro-González *et al.* (1998, 2000). For these experiments, fluorapatite was mixed in a clay mineral matrix in order to have a more representative composition of igneous rocks. Samples undergo the same experimental and analysis processes that in the experiment developed by Glindemann *et al.* (1999). Their results demonstrated that several percent reduction of apatite occurs even in the presence of as little as 1% H_2 and CO_2 in the gas mixture. In addition, they

RAFAEL NAVARRO-GONZÁLEZ AND ANTÍGONA SEGURA

demonstrated the formation of polyphosphate production (see Table 3) as a result of heating the mineral apatite in the presence of other minerals by the lightning discharge under various atmospheric chemical compositions.

TABLE 3. Analysis for orthophosphate (Pi), pyrophosphate (PPi) and tripolyphosphate (PPPi) in water extracts after exposure to electric discharge.

Matrix ^a	Conditions	Pi	PPi	PPPi	Total recovery %
Mont. 26	60% CO ₂ + 40% N ₂ + water vapor	36±8	10±3	1.7±0.8	48
Mont. 27	as above	39±1	13±2	1.7±0.5	54
Bentonite	as above	30±2	10±1	1.7±0.8	42
Mont. 31	as above	12±3	4±1	-	16
Mont. 26	as above but - water vapor	5±1	5±1	-	10
Mont. 26	100% N ₂ + water vapor	35±5	12±3	-	47

^aSamples of fluorapatite were mixed with the matrix indicated (1:4). Recoveries are based on the total amount of the apatite initially present in the sample.

6. Concluding remarks

The experiments presented above demonstrate that nitrogen fixation is an efficient process in volcanic lightning. Nitric oxide and hydrogen cyanide are the major volcanic lightning products expected for early Earth and Mars, respectively. In the case of phosphite, it is produced in high yields even in neutral atmospheres. Therefore electrical discharges associated with volcanic eruptions supplied a pathway by which nitrogen and phosphorous atoms were incorporated into prebiotic molecules needed for the emergence and sustainability of life. We hope that the work described in this review may motivate additional research on volcanic lightning.

References

- Ahrens, T.J., O'Keefe, J.D. and Lange, M.A. (1989) Formation of atmospheres during accretion of the terrestrial planets in S.K. Atreya, J.B. Pollack and M.S. Matthews (eds.), *Origin and Evolution of Planetary and Satellite Atmospheres*, University Arizona Press, Tucson, pp 328-385.
- Bain, A., Clark, B.C., and Wänke II (1992) Surface Chemistry and Mineralogy in H.H. Kieffer, B.M. Yakosky, C.W. Snyder, M.S. Matthews (eds.), *Mars*, The University Arizona Press, pp 594-625
- Basaltic Volcanism Study Project (1981) *Basaltic Volcanism on the Terrestrial Planets*, Pergamon Press, Inc. New York
- Basiuk, V.A., and Navarro-González, R. (1996) Possible role of volcanic ash-gas clouds in the Earth's prebiotic chemistry, *Origins Life Evol. Biosph.* 26, 173-194
- Borucki, W.J., and Chameides, W.L. (1984) Lightning: Estimates of the rates of energy dissipation and nitrogen fixation, *Rev Geophys Space Phys* 22, 363-372
- Borucki, W.J., McKay, C.P., and Whitten, R.C. (1984) Possible production by lightning of aerosols and trace gases in Titan's atmosphere, *Icarus* 60, 260-273.
- Borucki, W.J., McKay, C.P., Scattergood, T. and Parris, J.E. (1988) Lightning production of hydrocarbons and HCN on Titan. Laboratory measurements, *Icarus* 76, 125-134

VOLCANIC LIGHTNING

- Chameides, W L., and Walker, J.C.G. (1981), Rates of fixation by lightning of carbon and nitrogen in possible primitive atmospheres, *Origins Life Evol Biosph.* **11**, 291-302.
- De Graaf, R.M., and Schwartz, A.W. (2000) Reduction and activation of phosphate on the primitive Earth, *Origin Life Evol. Biosph* **30**, 405-410
- Dreibus, G., and Wanke, H. (1985) Mars, a volatile-rich planet, *Meteoritics* **20**, 367-381.
- Dreibus, G., and Wanke, H. (1989) Supply and loss of volatile constituents during the accretion of terrestrial planets in S.K. Atreya, J.B. Pollack and M.S. Matthews (eds.), *Origin and Evolution of Planetary and Satellite Atmospheres*, University Arizona Press, Tucson, pp 268-288.
- Dreibus, G., Brückner, J., and Wanke, H. (2000) Phosphorus in Martian rocks and soils and the global surface chemistry of Mars derived from APXS on Pathfinder. 31 Lunar and Planetary Science Conference, abstract 1127
- Glindemann, D., De Graaf, R.M., and Schwartz, A. W. (1999) Chemical reduction of phosphate on the primitive Earth, *Origins Life Evol Biosph.* **29**, 555-561.
- Kasting J. F. (1993) Earth's early atmosphere, *Science* **259**, 920-926
- Kasting, J.F. (1990) Bolidé impacts and the oxidation state of carbon in the Earth's early atmosphere, *Origins Life Evol. Biosph.* **20**, 199-231.
- Kuramoto K. and Matsui T. (1996) Partitioning of H and C between the mantle and core during the core formation in the Earth: its implications for the atmospheric evolution and redox state of early mantle, *J Geophys Res.* **101** (E6), 14, 909-14,932
- Kuramoto, K. (1997) Accretion, core formation, H and C evolution of the Earth and Mars, *Phys Earth Planet Int.* **100**, 3-20.
- Leshin, L.A., Harvey, R.P., McCoy, T.J., and McKeegan K.D. (1996) *Meteoritics Planet Sci.* **31**, A79-A80
- Mouginis-Mark, P., Wilson, L., and Zuber, M. (1992) The physical volcanology of Mars in H.H. Kieffer, B.M. Yakosky, C.W. Snyder, M.S. Matthews (eds.), *Mars*, The University Arizona Press, pp. 425-452.
- Navarro-González, R., Basiuk, V.A., and Rosembaum, M. (1996) Lightning associated to Archean volcanic ash clouds in J. Chela-Flores and F. Raulin (eds.), *Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp 123-142.
- Navarro-González, R., M. J. Molina, and L. T. Molina. (1998) Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early Earth, *Geophys. Res. Lett.* **25**, 3123-3126.
- Navarro-González, R., Molina, M.J., and Molina, L.T. (2000) The chemistry of Archean volcanic lightning in M. Akabayashi, N. Fujii and R. Navarro-González (eds.), *The Role of Radiation in the Origins of Life and Evolution of Life* Kyoto University Press, pp 121-141
- Segura, A., and Navarro-González, R. (2000) Experimental simulation of volcanic lightning in early Mars in J. Chela-Flores, G.A. Lemarchand and J. Oró (eds.), *Astrobiology: Origins from the Big bang to Civilisation*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp 293-296.
- Segura, A., and Navarro-González, R. (2001) Experimental simulation of early Martian volcanic lightning, *Adv Space Res* (in press)
- Sparks, R.S.J., Bursik, M.I., Carey, S.N., Gilbert, J.S., Glaze, L.S., Sigurdsson, H., and Woods, A.W. (1997) *Volcanic Plumes*, Wiley, New York, USA
- Stribling, R., and Miller, S.L. (1987) Energy yields for hydrogen cyanide of formaldehyde synthesis: The HCN and amino acid concentrations in the primitive ocean, *Origins Life* **17**, 261-273.
- Toupance, G., F. Raulin, and Buvet, R. (1975) Formation of prebiological compounds in models of the primitive Earth's early atmosphere: I. CH₄-NH₃ and CH₄-N₂ atmospheres, *Origins Life Evol Biosph.* **6**, 83-90.
- Walker (1977) *Evolution of the Atmosphere*, Macmillan, New York.
- Watson, L.L., Hutecheon, I.D., Epstein, S., and Stolper, E. (1994) Water on Mars Clues from deuterium/hydrogen and water contents of hydrous phases in SNC meteorites, *Science* **265**, 86-90
- Whittet, D.C.B. (1997) Is extraterrestrial organic matter relevant to the origin of life on Earth? *Origins Life Evol Biosph* **27**, 249-262
- Wilson, I. and Head J.W. (1994) Mars: Review and analysis of volcanic eruption theory and relationships to observed landforms, *Rev Geophys.* **32**(3), 221-263
- Wilson, L., and Head, J.W. (1983) A comparison of volcanic eruption processes on Earth, Moon, Mars, Io and Venus, *Nature* **301**, 663-669
- Woods, A.W. (1993) A model of the plumes above basaltic fissure eruptions, *Geophys Res Lett* **20**(12), 1115-1118