

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**CARACTERIZACIÓN DE SUELOS DESERTICOS COMO POSIBLES
ANALOGOS DE SUELOS MARCIANOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Q U I M I C O

PRESENTA

PAOLA MOLINA SEVILLA

MÉXICO D. F.

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente : Prof. LUZ ELENA VERA AVILA
Vocal : Prof. ARACELI PATRICIA PEÑA ALVAREZ
Secretario : Prof. RAFAEL NAVARRO GONZALEZ
1er. Suplente : Prof. RICARDO FLORES HERNANDEZ
2do. Suplente : Prof. JOSE GUADALUPE DE LA ROSA CANALES

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

**LABORATORIO DE QUÍMICA DE PLASMAS Y ESTUDIOS
PLANETARIOS, INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM**

Asesor del tema: _____.
Dr. RAFAEL NAVARRO GONZALEZ

Sustentante: _____.
PAOLA MOLINA SEVILLA

El presente trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección del Dr. Rafael Navarro-González, con el apoyo de DGAPA-UNAM (proyecto IN101903, IX120204-1), CONACYT (proyecto No. 45810-F), y del Instituto de Ciencia Nucleares, UNAM. Así como el apoyo brindado por la Dra. Elba Escobar Briones con el apoyo de PAPIIT CONACyT (proyecto IN-211200) del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Christopher P. McKay de Space Science Division, NASA Ames Research Center, Moffett Field por la beca y el apoyo brindado para las expediciones al Desierto de Atacama y a los proyectos Astrobiology Science and Technology for Exploring Planets Program y Biomolecular Systems Research Program, ambos auspiciados por la NASA.

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, por que a través de ella he podido formarme no sólo como profesionista sino como un ser humano, además ha sido en ella quien me ha dado la oportunidad de conocer de cerca a las personas que más he admirado.

A los miembros de mi jurado, muy especialmente a aquellos que tuvieron el interés y paciencia de corregir paso a paso cada uno de los escritos y por sus valiosas reflexiones y sugerencias.

Este trabajo lo dedico especialmente a mis padres *Mónica Sevilla Olguín* y *Mateo Molina Silvestre* y sobre todo mi hermano *Roberto*, pese a las adversidades, siempre se han mantenido a mi lado, y al que considero mi padre académico: el *Dr. Rafael Navarro González*, a quien debo todos mis logros académicos y a pesar de la corta edad a la que ingrese a su laboratorio siempre me tuvo mucha paciencia, dedicación y confianza, además de haberme empapado de amor por la ciencia y sobre todo a la investigación, a quien admiró como investigador.

A mi familia a todos mis tíos y tías (Rosa, Gloria, Luisa, Teresa, Lourdes †, Victoria †, Petra †, Ramón, Pablo, Rafael, Javier, Jaime, Saúl, Raúl), primos y primas, sobrinos y sobrinas, pero en especial a mi abuelita Luz y a mi tío Arturo por que en cada momento siempre he tenido su apoyo.

A mis amigos y amigas que aunque distantes se que cuento con ellos, quienes me han enseñado a dar siempre lo mejor de mi, quienes han participado tanto en mis días lluviosos como en los de más brillo; a pesar del tiempo y la distancia siempre han procurado estar conmigo, Ángel García, Daniel Galicia, Inés Hernández, Ernesto Jorajuría, Tsiu Lin Olloqui, Mercedes Lopez, Ofelia Cortés, Victor Manuel Moreno, Orlando Jair, Oscar Urbina, Guillermo Gómez, Miguel, Carmen Alpizar, Verónica Morelos, Tania Espíritu, Tania Cuevas, Flor de María, Erendira, Yolia, Abel, Alberto Huerta (C-1), a mis amigos de la Tuna de Química y sobre todo al club de la Sra. Mary (Marco Antonio, Carlos, Javier, Nolasco y la Sra. Mary).

A todos los que han hecho del Instituto de Ciencia Nucleares un hogar para mí, al Sr. Adrián Osuna y al Sr. Ham Lizardi por mantener los equipos y el material siempre a tiempo, a la Lic. Magdalena Sierra, Roberto Ángeles y al Sr. José Luís Escamilla por su entusiasmo y dedicación por que podamos aprovechar todos los recursos de la biblioteca. Así mismo a todos aquellos que cuidan del orden y seguridad en el instituto, quienes siempre nos reciben con gran alegría a la Sra. Rosario Villegas, Sr. Juan Castillo, al Sr. Francisco, Sr. Benjamín Zarate, Sr. Jorge Ángeles, Benjamín Ramirez, al Sr. Eulogio Ruiz, así como al personal de la Secretaria Administrativa, del taller y la sala de computo.

A “Bob” Robert Jonson, Rafael Ibarra y Verónica de Ycasa, por sus consejos y su apoyo moral en los momentos más difíciles de mi vida, sobre todo por ser el motor que me impulsara a salir de esa mala situación.

A mis compañeros de laboratorio, quienes me han visto crecer no sólo académicamente sino como persona: Bladimir, Graciela, Sandra Ramírez, Itzél Pérez, Fanny Reisman, Antígona Segura, José de la Rosa, Leonel, Enrique Iñiguez, y a quienes me han brindado su tiempo y me han aportado un mayor entusiasmo por querer saber más: a Lilia Montoya, Octavio Padilla, Ezequiel (el niño “S”), Julio Valdivia (“el peruano”) y Delphine Nna Mvondo.

A la memoria de Alfredo por que siempre fue una persona que me brindo su apoyo y paciencia desde que llegue al laboratorio y a quien admiró por toda la pasión y dedicación que demostró por la ciencia.

A él profesor Pedro Molotla, a quien debo mi amor a las letras...

*“La importancia de la tesis puede ocasionar acciones o reacciones
Karmáticas o Darmáticas. Todo empieza por una idea, un sentimiento genuino
que desencadena situaciones inesperadas, venturosas, mágicas;
una intimidad con la gente que apoya el proyecto
y una estatura filosófica diferente con la gente que nos ataca.
Debe ser un proceso iniciativo, un despertar de nuestros sentidos en totalidad,
por que pasamos de la potencia al acto consumado”
Estoico*

Contenido

	Pág.
1. INTRODUCCION.....	1
1.1. El planeta Marte	1
1.2. ¿Porqué estudiar Marte?.....	10
1.3. Pirolisis-cromatografía de gases-espectrometría de gases antecedentes.....	14
1.4. La misión espacial Vikingo.....	15
1.4.1. Objetivos de la misión Vikingo.....	15
1.4.2. Pi-CG-EM, candidato para detectar vida.....	16
1.4.3. Experimentos Biológicos para la detección de vida.....	23
1.4.3.1. Experimento de intercambio de gases (GEx).....	23
1.4.3.2. El experimento de liberación pirolítica.....	24
1.4.3.3. El experimento de liberación de gases marcados (LR).....	25
1.4.3.4. Determinación de materia orgánica en Marte.....	26
1.4.4. Interpretación de los resultados de la misión vikingo.....	28
1.5. Análogos marcianos.....	31
1.6. Suelos y Desiertos.....	31
2.-OBJETIVOS.....	38
3.- ZONAS DE ESTUDIO.....	39
3.1. Características climáticas del Desierto de Atacama	39
3.2. Características climáticas del Desierto de Mojave	42
3.3 Características climáticas del Desierto de la Joya.....	43

4.- METODOS.....	44
4.1. Colecta de muestras.....	44
4.2. Experimentos realizados.....	45
4.3. Análisis cuantitativo.....	47
5.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	51
5.1. Delimitación de la zona de estudio.....	51
5.2. Influencia de la temperatura en las condiciones de pirólisis.....	54
5.3. Degradación térmica de biomoléculas.....	56
5.4. Delimitación de la zona de extrema aridez en el desierto de Atacama.....	65
5.5. Comparación del Desierto de Atacama con otros desiertos.....	68
5.6. Posibles interferencias en la determinación de material orgánico por Pi-CG-EM.....	75
6.- CONCLUSIONES.....	78
7.- PERSPECTIVAS.....	80
8.- ANEXO.....	81
9.- REFERENCIAS.....	82
10.- PUBLICACIONES RESULTADO DE ESTA INVESTIGACIÓN.....	88

Resumen.

En 1976, dos naves Vikingo llegaron a la superficie marciana con el propósito de buscar evidencias de vida en Marte. Las naves contaban con tres experimentos biológicos y uno químico para la búsqueda de actividad biológica en el suelo marciano. Los resultados de las pruebas biológicas fueron muy interesantes ya que demostraron la alta reactividad del suelo marciano y la posible existencia de vida. Estos resultados fueron contradictorios al realizar la prueba química que tenía como propósito detectar material orgánico en el suelo superficial y discernir si era de origen abiótico o biológico. La técnica usada para esta prueba consistía en la degradación térmica del material orgánico del suelo por una pirólisis rápida, los compuestos orgánicos resultantes eran separados y analizados por medio de la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (PI-CG-EM). Los resultados fueron asombrosos al no detectarse materia orgánica en el suelo marciano en niveles de ~ppb, por lo que no sugerían la existencia de vida en Marte. Después de una intensa investigación realizando simulaciones del ambiente marciano en diferentes laboratorios, se concluyó que la intensa radiación UV incidente en la superficie de Marte debería conducir a la formación de peróxidos y superóxidos destruyendo la materia orgánica superficial de origen abiótico y/o superficial. Las conclusiones principales de la misión Vikingo es que Marte es un desierto frío con suelos muy reactivos carentes de materia orgánica y de vida. Este hallazgo era muy contrastante a los Valles secos de la Antártica, un ambiente que se creía en esa época era el mejor análogo de Marte en la Tierra. La Antártica es el desierto más frío y de mayor hiperaridez del planeta con muy baja productividad biológica pero con niveles altos de materia orgánica. Dado que en la actualidad continua el interés por buscar evidencia química de tipo orgánico de vida pasada o presente en el subsuelo marciano, es necesario buscar un mejor análogo de Marte en la Tierra para probar nuevos instrumentos y metodologías para la búsqueda de vida. A pesar de que existen métodos químicos muy sofisticados para estos propósitos, la técnica de PI-CG-EM seguirá siendo utilizada para la

exploración de Marte en el 2009 debido a su miniaturización, bajo consumo de energía, poca manipulación de la muestra y la gran versatilidad del método para la detección de cualquier tipo de material orgánico.

Después de los Valles Secos de la Antártica, el siguiente desierto de gran hiperaridez es el desierto de Atacama en Chile. El desierto se ubica entre la costa del Océano Pacífico y el oeste de la Cordillera de los Andes entre las latitudes 20° y 30° sur. Es uno de los desiertos más antiguos del mundo con una edad aproximada de 10 a 15 millones de años y posee los depósitos más grandes de nitratos. Atacama recibe muy poca precipitación debido al efecto barrera para el paso de nubes producido por la Cordillera de la Costa al oeste y por la Cordillera de los Andes al este. Las incursiones del viento polar hacia Chile producen lluvias que disminuyen con intensidad hacia el norte del país marcándose una clara transición al norte del río Copiapó en donde inicia el Desierto de Atacama.

El objetivo de esta tesis es estudiar el contenido de materia orgánica en el suelo del Desierto de Atacama en un gradiente de precipitación Norte-Sur utilizando la técnica de análisis PI-CG-EM, y determinar si esta región del planeta podría ser un mejor análogo de la superficie de Marte, que pueda ser utilizado como una plataforma de experimentación para entrenarse en la búsqueda de vida en Marte.

Los suelos de menor aridez del Desierto de Atacama están ubicados al sur del Río Copiapó contienen niveles altos de materia orgánica. Utilizando la técnica de análisis PI-CG-EM se detectó la liberación térmica de alcanos, alquenos, dienos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, nitrilos saturados e insaturados, aminas, aromáticos y compuestos heterociclos. Para poder hacer un seguimiento de cómo se comportaba el contenido de material orgánico a lo largo del gradiente de precipitación Norte-Sur, sólo se tomaron en cuenta los compuestos que presentan una mayor respuesta al sistema analítico, los cuales fueron benceno y ácido fórmico. La tendencia que mostraron los resultados con respecto al gradiente de precipitación Norte-Sur no es lineal, pero ayudó a delimitar la zona donde la

concentración de material orgánico es mínima. Así mismo, se determinó que existe una zona de extrema aridez a los 24° latitud Sur, en la zona conocida como Yungay donde la concentración de benceno baja a niveles traza ($\sim 0.01 \mu\text{mol/g}$), mientras que en la zona de menor aridez alcanza una concentración de $\sim 1 \mu\text{mol/g}$. El ácido fórmico en la zona de mayor aridez tiene su máximo con una concentración de $\sim 1 \mu\text{mol/g}$ y decrece en la zona de menor aridez. Se hizo un relación de la concentración del ácido fórmico/benceno respecto del gradiente de humedad, por medio del cual se muestra que en la zona de mayor aridez la materia orgánica se encuentra oxidada. El corazón del desierto de Atacama podría ser un excelente análogo del suelo marciano por sus condiciones de hiperaridez y bajo contenido de material orgánico. Si la sonda espacial Vikingo hubiese descendido en el desierto de Atacama hubiera obtenido los mismos resultados que en Marte: ausencia total de materia orgánica a temperaturas de pirólisis $\leq 500^\circ\text{C}$. Por lo tanto hemos descubierto una zona del planeta con niveles muy bajos de materia orgánica que sirve como análogo de Marte en la Tierra. Esta zona esta siendo utilizada por la NASA para probar los instrumentos y las técnicas de análisis que llevarán las futuras misiones a Marte para la búsqueda de vida. El descubrimiento de vida extraterrestre revolucionaría nuestros conocimientos de las ciencias biológicas y químicas principalmente, dándonos mayores bases para entender una química de la vida universal.

Capítulo 1.

Introducción

1.1. El planeta Marte

Desde la antigüedad Marte ha provocado un amplio interés entre astrónomos y científicos de todos los tiempos, debido a su característico color rojo y a su cercanía con la Tierra. Además de ser el único planeta que cambia de brillo en forma muy notable en su tránsito por el cielo, al grado en que en ciertas épocas del año no se percibe y en otras su brillo sobrepasa al de los demás objetos celestes (con excepción del Sol y la Luna). Los griegos lo consideraban como una estrella “vagabunda” por que su movimiento era aparentemente irregular. El primer astrónomo griego Hipparcus (160 -125 A.C.) reconoce que Marte no siempre se mueve de oeste a este, respecto a las constelaciones, las cuales permanecen fijas (véase Figura 1.1). Este fenómeno conmocionó a todos los astrónomos de la época, quienes creían que la Tierra era el centro del universo. En el siglo XVI, Copérnico sugirió que tal vez el Sol y no la Tierra estuviera en reposo en el centro del universo.

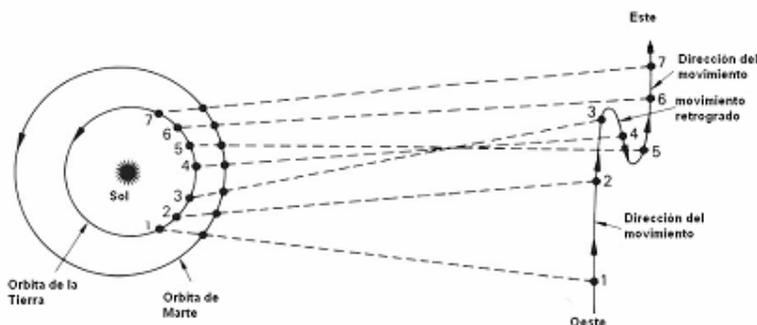


Figura 1. 1. Movimientos relativos de Marte visto desde la Tierra (Clinton E. E. y Neuman E. L. 1984).

La controversia cada vez más enconada estimuló a los astrónomos a obtener datos más precisos, entre ellos se encontraba Tycho Brahe (1546-1601), quien fue el último gran astrónomo que hizo observaciones sin utilizar un telescopio. Los datos obtenidos por él respecto al movimiento de los planetas fueron analizados e interpretados por más de veinte años por su ayudante Johannes Kepler (1571 -1630), quien

proporcionó una explicación matemática a la teoría de Copérnico. El movimiento aparentemente errático de Marte, era debido a que existe un movimiento relativo entre Marte y la Tierra, es decir, la órbita de cada planeta es una elipse, con el Sol en uno de sus focos; al cambiar de posición sobre su órbita, parece que el otro camina a la inversa (Clinton E. E. y Neuman E. L. 1984).

Galileo (1564-1642) construyó el primer telescopio y fue el primero en observar a Marte a través de él. En 1609 preparó el reporte sobre sus observaciones con el *telescope sidereus nuncios* (mensajero de las estrellas), en el que hace mención de las fases que presenta el planeta rojo. En 1659, Christiaan Huygens realizó los primeros dibujos detallados de la superficie marciana (véase Figura 1.2) y en 1666, el astrónomo Giovanni Cassini (1625-1712) hace medidas más precisas de Marte y calcula la longitud del día marciano en 24 horas 40 minutos, casi 37.5 minutos más largo que la Tierra. Los astrónomos observaron que había regiones permanentemente oscuras, las cuales cambiaban de intensidad a lo largo del año, así como la aparición periódica de capas polares. En 1698, Christiaan Huygens en su *Cosmotheoros* póstumamente publicado defiende que los planetas en el sistema solar están habitados y comienza un debate que se extiende hasta la actualidad.

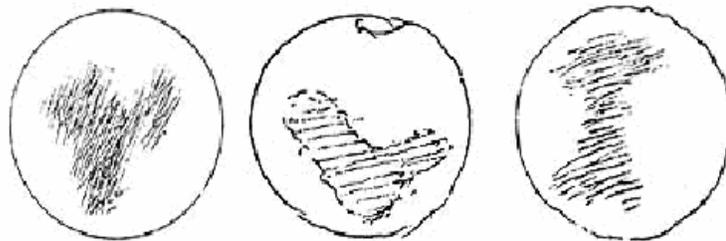


Figura 1.2. Bocetos de Marte dibujados por Christiaan Huygens, 28 de Noviembre de 1659, muestra las características observadas a través del telescopio, la imagen del centro muestra la capa polar (Clinton E. E. y Neuman E. L. 1984).

Entre 1870 y 1880, durante la oposición con la Tierra, Giovanni Virginio A Chiaparelli, (véase Figura 1.3) director del observatorio de Milán, descubrió en la superficie de Marte una serie de líneas finísimas que parecían canales de irrigación, las cuales creyó ser la evidencia de vida inteligente. La noticia de supuesta vida inteligente en Marte causó una fuerte controversia, ya que muchos astrónomos no encontraron rastros de canales, aun en las observaciones realizadas en telescopio. Posteriormente el astrónomo francés Camille Flammarion publicó en 1892 sus observaciones, dándoles el

provocativo título de “El planeta Marte y sus condiciones de habitabilidad”. Mientras tanto en América, Percival Lowell (1895), después de haber construido el más moderno observatorio en Arizona, elaboró planos detallados de Marte y escribió su libro titulado “Marte”, en el que formula la posibilidad de existencia de una raza marciana inteligente, la cual se había unificado para transportar agua de los deshielos de los polos construyendo canales de irrigación (Clinton E. E. y Neuman E. L. 1984).

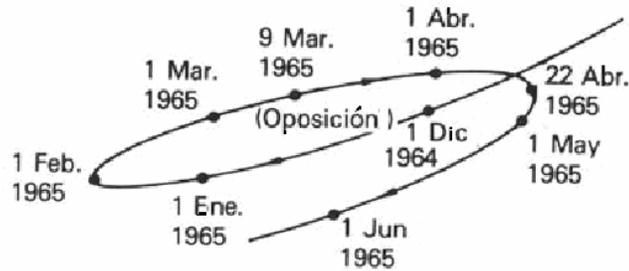


Fig. 1.3. Oposición de Marte, movimiento relativo de su órbita respecto a la Tierra. Ocurre cada 256 años, en el que existe un aparente acercamiento (Clinton E. E. y Neuman E. L. 1984).

Las inquietudes del hombre por encontrar evidencias de vida fuera de la Tierra se incrementaron de tal forma que en 1921, Alexander I. Oparin escribe su celebre obra “El origen de la vida” (Lazcano-Araujo, 2003), la era espacial inicia al terminó de la II Guerra Mundial y Wernher von Braun (el padre de la astronáutica), en 1952 presentó a la comunidad científica y el gobierno estadounidense un trabajo titulado *The Mars Project*, en el describe como podría llevarse acabo una expedición de científicos a Marte, con el objetivo de determinar si existió vida en Marte. Sin embargo, en 1957 el gobierno Soviético, pone en órbita el *Sputnik I*, primer satélite artificial de la Tierra. Las primeras misiones espaciales se dedicaron a la exploración de la luna, posteriormente los *Voyagers I* y *II* recorrieron los planetas lejanos, después de colocar en órbita el telescopio espacial *Hubble* comenzó una nueva etapa en las investigaciones sobre nuestro sistema solar, centrándose en la búsqueda de vida fuera de la tierra y en consecuencia en Marte (Clinton E. E. y Neuman E. L. 1984).

En 1965 se da por terminada la gran controversia sobre los presuntos canales de irrigación en Marte, por medio de las imágenes proporcionadas por la sonda espacial *Mariner 4* se concluyó que dichos canales no existían, tan sólo se trataba de un efecto de difracción en la óptica de ciertos telescopios. La Tabla 1.1, muestra cronológicamente las

misiones espaciales que han sido enviadas al planeta Marte (Clinton E.E. y Neuman E.L. 1984), en ella se aprecia que a pesar de los avances tecnológicos no todas han resultado exitosas, sin embargo las que han logrado llegar a salvo a la órbita marciana nos han provisto de la información necesaria para conocer más de cerca a nuestro vecino el planeta rojo y han incrementado las evidencias sobre la posible existencia de vida en el pasado.

Tabla 1.1. Avance histórico de las misiones que se han llevado acabo para estudiar Marte.

AÑO	NAVE	PAIS	OBJETIVOS	RESULTADOS
1960	Marsnik 1	URSS	Investigar el espacio interplanetario.	Tentativa de vuelo.
	Marsnik 2	URSS	Obtener imágenes de la trayectoria.	Lanzamiento fallido
1962	Sputnik 22	URSS	Obtener información de la trayectoria	Lanzamiento fallido.
	Mars 1	URSS	Determinar la estructura atmosférica.	Se perdió comunicación
	Sputnik 24	URSS	Información de la trayectoria de vuelo	Tentativa de aterrizaje.
1964	Mariner 3	EUA	Obtener fotografías.	Lanzamiento fallido.
	Mariner 4	EUA	Medir las partículas interplanetarias y la capacidad sobre los vuelos de larga duración interplanetarios. Obtener imágenes de acercamiento.	Obtuvo las primeras imágenes de la superficie marciana, cubrió casi el 1% de la superficie. Estimó la P atm de 4 a 7 mbar .
	Zond 2	URSS	Orbitar el planeta, tomar fotografías.	Se perdió comunicación
1965	Zond 3	URSS	Probar el sistema de comunicación.	Exitoso sobrevuelo marciano
1969	Mariner 6	EUA	Estudiar la superficie y la atmósfera. Cada nave estaba provista de un espectroscopio IR y UV, un radiómetro IR y cámaras de TV	Las imágenes cubrieron el 20% de la superficie, la P. atm., se estimó entre 6 y 7 mbar. Composición de la capa polar Sur predominantemente de CO ₂ .
	Mariner 7			
	Mars 1969A	URSS	Obtener información de la atmósfera.	Lanzamiento fallido.
	Mars 1969B	URSS	Orbitar alrededor de Marte	Lanzamiento fallido.
1971	Mariner 8	EUA	Estudiar la atmósfera y la topografía.	No salió de la orbita terrestre
	Cosmos 419	URSS	Intentar descender en Marte.	Sus cohetes fallaron.
	Mars 2	URSS	Obtener imágenes de la superficie. Determinar las propiedades de la atmósfera, el viento solar y el campo magnético marciano. Intentar Aterrizar con los módulos de descenso. Estudiar la topografía, la composición y propiedades físicas de la superficie.	Los orbitadores tuvieron éxito, pero los módulos de descenso no. Enviaron imágenes que revelaban montañas de más de 22 Km, determinaron la composición atmosférica (H ₂ y O ₂), la Temperatura superficial -110 °C a 13 °C y P atm. de 5.5 a 6 mbar.
	Mars 3			
1971	Mariner 9	EUA	Mapear el 70% de la superficie marciana, realizar un estudio temporal de los cambios en la atmósfera y superficie marciana	Primera nave estadounidense que logró orbitar otro planeta. Realizó un mapeo global de la superficie, y de sus satélites.
1973	Mars 4	URSS	Las misiones 4, 5, 6 y 7 son un grupo de naves que se lanzaron de julio a agosto de 1973. Donde Mars 4 y 5 orbitarían el planeta, determinarían las propiedades, composición y estructura de la atmósfera y la superficie diseñadas para ser estación de comunicación para las naves Mars 6 y 7 (módulos de descenso), las cuales tuvieron como objetivo hacer un estudio sobre la atmósfera y superficie	Sus cohetes estallaron.
	Mars 5			Detectó una capa de ozono a 40 Km de altitud, un pequeño campo magnético y determinó una presión atmosférica de 6.7 mbar
	Mars 6			La estratósfera se encuentra a 25Km de altitud, 150K y una presión de 6 mbar. Del 25% al 45% de la atmósfera está compuesta por gases inertes
	Mars 7			El modulo de descenso falló
1975	Viking 1	EUA	Consta de 2 orbitadores y 2 módulos de descenso. Su misión: obtener imágenes, caracterizar la estructura y composición atmosférica, llevaba a	Evidencia de actividad volcánica, y existencia de agua líquida en el pasado, arcillas enriquecidas en hierro. Tormentas de polvo y cambios de presión

AÑO	NAVE	PAIS	OBJETIVOS	RESULTADOS
	Viking 2		bordo experimentos biológicos para determinar la existencia de vida	estacionales. Los experimentos biológicos no detectaron vida.
1988	Probos 1 Probos 2	URSS	Orbitar los satélites naturales de Marte	Ambos fallaron
1992	Mars Observer	EUA	Orbitar el planeta	Se perdió comunicación
1996	Mars Global Surveyor	EUA	Obtener imágenes de alta resolución, estudiar: topografía, gravedad y clima	Envío nuevas imágenes y datos.
	Mars 96	Rusia	Orbitador con 2 módulos de descenso para estudiar el suelo.	No logro insertarse en la trayectoria a Marte
	Mars Pathfinder	EUA	Hacer pruebas operacionales entre el módulo descenso, el módulo de desplazamiento (rover) y la Tierra.	Los resultados preliminares enviaron imágenes y datos sobre el clima.
1998	Nozomi	JAP	Estudiar la interacción del viento solar y la atmósfera superior.	Se perdió contacto
	Mars Climate Orbiter	EUA	Realizar estudios meteorológicos, estudiar los ciclos del CO ₂ y la existencia de agua.	Se perdió la nave antes de insertarse a la orbita.
1999	Mars Polar Lander	EUA	Descender en el planeta, realizar estudios meteorológicos,	Se estrelló contra la superficie Marte
2001	Mars Odyssey	EUA	Realizar análisis mineralógicos, estudiar el clima, la geología y la radiación.	Se detectó H ₂ en la capa polar sur, interpretándose como agua.
2003	Mars Express Beagle 2	ESA	<i>Mars Express</i> realizará un mapeo mineralógico y atmosférico Estudiará las interacciones de la atmósfera con la superficie marciana y ésta con el medio interestelar. El módulo <i>Beagle 2</i> hará un reconocimiento geológico, mineralógico y geoquímico y atmosférico.	El módulo de descenso se perdió. Actualmente el orbitador esta realizando sus pruebas y enviando información sobre la mineralogía del planeta. Se sabe que Marte tuvo océanos de agua líquida, se especula que está en el interior del planeta en forma de hielos ⁽¹⁾
2003	Spirit (MER A) Opportunity (MER B)	EUA	Son 7 los objetivos: 1)Caracterizar la variedad de suelos y rocas, 2)Determinar la distribución y composición de suelos, rocas y minerales alrededor de los sitios de descenso, 3)Determinar si existieron eventos geológicos con influencia en la química del planeta,4)Identificar y cuantificar minerales de hierro, formados en medio acuoso, 5)Determinar procesos formadores de suelos y rocas, 6)Realizar una base de las observaciones, 7)Buscar pistas geológicas que indiquen la existencia de agua líquida en el pasado y la posibilidad de albergar vida.	<i>Spirit aterrizó el 3 de enero del 2004.</i> <i>Opportunity aterrizó el 24 de enero del 2004.</i> Han encontrado capas de olivino, hematina gris, la cual solo se forma en ambientes con agua líquida, la geomorfología del planeta indica que en el pasado hubo actividad glacial. Las dos sondas han enviado las primeras imágenes y los datos recabados aun siguen en proceso de interpretación. (Musser, 2004)
2005	Mars Reconaicese	EUA	Reconocer los sitios donde se localiza mayoritariamente el agua y seguros para descender	Está orbitando el planeta, mandando imágenes fotográficas y probando los sistemas de control. ⁽²⁾
2007	Phoenix	Comunidad Mundial	Misión de reconocimiento	
2009	Mars 2009		Laboratorio móvil	
2020			Misión tripulada	

(1) www.esa.int/SPECIALS/Mars_Express/index.html

(2) www.jpl.nasa.gov

La misión *Pathfinder*, con su módulo de descenso móvil llamado *Rover* (vagabundo), determinó las propiedades mecánicas del suelo marciano, (véase tabla 1.2). El 16% de rocas observadas, son de aproximadamente 3 cm de ancho redondeadas (posiblemente por erosión), guijarros en una matriz consolidada de arcillas, limos y arena de 0.5 a 1 cm, rocas prismáticas de tipo volcánico, conglomerados del tipo sedimentario formados por limos, arenas y guijarros (cementado por azufre, arcillas y sílice). También se determinó la existencia de níquel (Ni), platino (Pt) y aluminio (Al) en la superficie, (Rover team, 1997).

Tabla 1.2. Propiedades mecánicas determinadas por el modulo *Rover* de la misión *Pathfinder*.

PROPIEDADES	SUELO MARCIANO	VALORES TIPICOS*
Ángulos de Fricción (F)	36.6°	32° y 42°
Ángulos de Reposo (Q)	34.2°	30° y 38°
Cohesión (C)	0.238 KPa	0.120 y 0.356
Densidad	1520 Kg/m ³	

*Valores correspondientes a muestras de las rocas lunares.

Así mismo, los datos espectrales de la sonda *Mars Global Surveyor* mostraron la existencia de componentes basálticos y andesíticos, el primero se asocia a actividad volcánica, mientras que el segundo se encuentra en ambientes donde el agua ha sido importante en el proceso de formación de este tipo de roca. También los meteoritos condriticos y basálticos del tipo *shergottites*, *nakhilites* y *chassignites* (colectivamente denominados SNC) que han llegado a la Tierra, han sido de ayuda para evidenciar la existencia de agua líquida en el pasado (su origen marciano se ha establecido por medio de la relación de isótopos de oxígeno). Los estudios de los componentes geoquímicos de los meteoritos marcianos indican que fueron formados por fusión de la parte superior del manto y la corteza por procesos volcánicos y magmáticos (Zuber, 2004). Uno de los meteoritos marcianos más conocido ha sido el ALH84001, no solo por el supuesto pseudofósil encontrado en él, sino por que se determinó su edad en ~4.5 mil millones de años (~1% de la historia de Marte), constituido por 98% de ortopiroxeno [(Mg,Fe)SiO₃], en proporciones menores de maskelinita (NaAlSi₃O₈), olivino [(Mg,Fe)₂SiO₄], cromita (FeCr₂O₄), pirita (FeS₂), carbonatos y silicatos (Everett *et al*, 1998), de los cuales se cree estaba constituida la antigua corteza marciana.

El manto está constituido principalmente por olivino ($[(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4]$, polimórfico), espinela (MgAl_2O_4) y perruskita $[(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3]$ y la corteza de minerales como pirrotita (Fe_7S_8), magnetita (Fe_3O_4), titanomagnetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$) hematina (Fe_2O_3) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), suponiendo que son similares a los de la Tierra, la formación de estos minerales sugieren la presencia de agua. Además, las medidas del campo magnético del planeta están asociadas a la composición de la corteza, Análisis de los isótopos de tungsteno sugieren que no hubo una redistribución significativa de material por grandes impactos de cometas y meteoritos en su época temprana. A partir de estos datos se han realizado modelos teóricos sobre la zona de transición entre la corteza y el manto, la cual podría estar a una distancia radial de 1,300 a 1,700 km, mientras que en la Tierra se encuentra a 400 km, estudios actuales han sugerido que el espesor de la corteza puede ser de 100 a 250 km e incluso 300 km. El modelo asume una densidad de $2,900 \text{ kg/m}^3$ y considera una corteza de densidad uniforme y debido a la baja gravedad del planeta las transiciones estarían a una mayor profundidad. A pesar de los exhaustivos estudios sobre Marte, aun no se cuenta con medidas sísmicas, por lo que no se ha podido determinar adecuadamente estos valores (Zuber, 2004).

Imágenes actuales de la superficie global de Marte obtenidas por naves espaciales y orbitadores demuestran que es un paisaje desértico, con formación de dunas y tormentas de polvo que cubren el total de la superficie del planeta; además evidencian una gran variedad de procesos geológicos (vulcanismo, movimiento de material sólido, intemperismo por hielo y agua líquida e impactos de asteroides, cometas y meteoritos) que han operado en ella a través del tiempo. Un ejemplo de ello son las observaciones de material magmático acumulado en la zona de *Tharsis* ($\sim 32 \cdot 10^8 \text{ km}^3$), indican que es un complejo escudo volcánico (véase figura 1.4), se infiere que tras su formación provocó gran tensión en la corteza generando movimiento tectónico induciendo la formación de valles como *Marineris*; también se ha observado que el polo sur presenta un mayor número de cráteres (Zuber, 2004). El planeta rojo tiene un diámetro de 6,794 Km, es decir 0.53 veces el diámetro de la Tierra con una masa de $6.4219 \times 10^{23} \text{ Kg}$, su temperatura media es de aproximadamente 220 K (-53 °C), muy por debajo del punto de congelación del agua; aunque hay hielos en zonas polares y vapor de agua en todo el planeta, no existe agua líquida en la superficie. Con todas estas características lo hacen

un sitio poco amigable para la presencia de vida tal y como la conocemos en la Tierra (Jakosky, 1998).

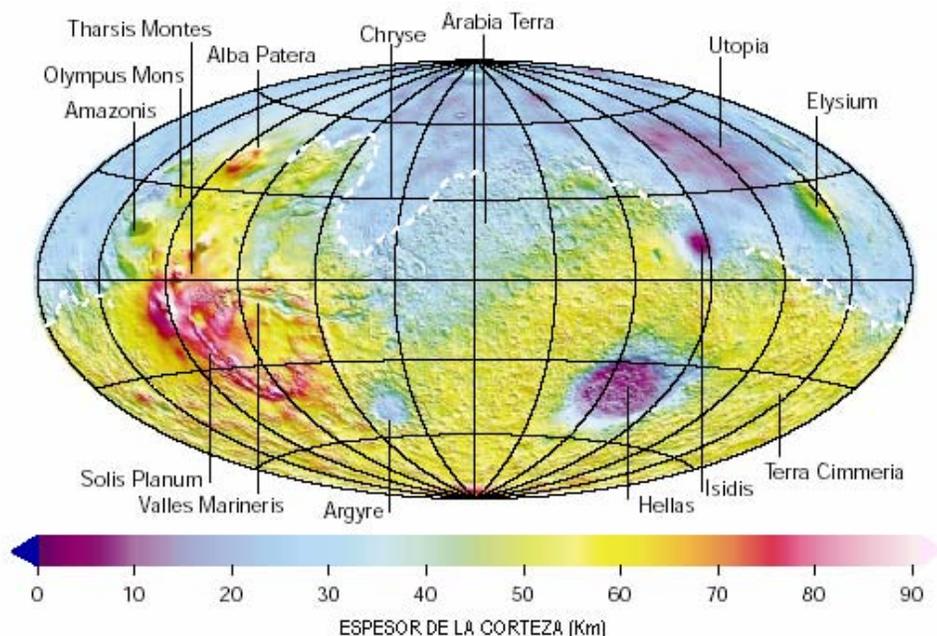


Figura 1.4. Mapa de la superficie Marciana mostrando la localización de las zonas más estudiadas de Marte de acuerdo a las observaciones realizadas por la sonda *Mars Global surveyor*, con una resolución de ~180 km. El modelo asume la existencia de una corteza continua. La topografía muestra las depresiones causadas por impactos de asteroides (Zuber, 2004).

Marte se encuentra aproximadamente a 1.5 UA (Unidades Astronómicas) del Sol, es decir 227 900 000 Km. La mínima distancia entre Marte y la Tierra es de 55 746 086 Km y su máxima separación es de aproximadamente 400 millones de kilómetros⁽³⁾. La velocidad orbital promedio de Marte alrededor del Sol es de 24 km/seg, mientras que la Tierra es de 30 km/seg, al estar más cerca del Sol se mueve más rápido, por lo tanto un año marciano es mucho más largo con 669 soles y/o 686 días terrestres. Marte tiene días y estaciones climáticas similares a las de la Tierra. Un día marciano se llama sol y consta de 24.6 horas terrestres. La inclinación de Marte con respecto a su eje polar (causante de las estaciones) es de 25° en comparación con el de la Tierra que es de 23.5° (véase la tabla 1.3). La órbita de Marte no es tan redonda como la de la Tierra, por lo que los cambios estacionales son más extremos. en el sur, demasiado cálido en el verano y excesivamente frío en el invierno, mientras que en el hemisferio norte los cambios son

⁽³⁾ www.geofis.unam/marte

moderados, eso se debe a que durante el verano el hemisferio sur de Marte está mucho más cerca del sol, que el hemisferio norte (Jakosky, 1998).

TABLA 1.3. Características principales de Marte

PROPIEDADES	MARTE	TIERRA	PROPORCION MARTE:TIERRA
Radio ecuatorial (km)	3393.4	6378.1	0.532:1
Fuerza de gravedad (m/s ²)	3.719	9.81	0.379:1
Masa (x10 ²⁴ Kg)	0.64186	5.974	0.107:1
Día sideral (h)	24.6229	23.9345	1.029:1
Año sideral (días terrestres)	686.980	365.256	1.880:1

En nuestro planeta los gases principales que componen la atmósfera son nitrógeno (N₂), oxígeno (O₂) y pequeñas cantidades de dióxido de carbono CO₂ (0.3 mbar), mientras que la atmósfera de Marte esta compuesta por CO₂ y en menor proporción de N₂ (véase tabla 1.4), a pesar de que la atmósfera de Marte es muy delgada, existe una cantidad apreciable de ozono (O₃), generando una capa que absorbe un poco de la luz ultravioleta del sol durante algunos meses del año, pero durante el invierno ésta se concentra en los casquetes polares dejando pasar casi inalteradamente la radiación hasta la superficie del planeta La presión atmosférica de Marte es aproximadamente 100 veces menor que la presión de la atmósfera en la Ciudad de México, es decir ~6 mbar (Jakosky, 1998).

Tabla 1.4. Principales constituyentes de la atmósfera de Marte

PROPIEDADES	MARTE	TIERRA	PROPORCIÓN MARTE:TIERRA
Presión atmosférica	6.7 mbar	1013 mbar	0.0066:1
Dióxido de carbono (CO ₂)	95.32%	0.035%	2723
Nitrógeno (N ₂)	2.7%	78%	0.036:1
Argón (Ar)	1.6%	0.93%	1.72:1
Oxígeno (O ₂)	0.13%	20.95%	0.0062:1
Monóxido de carbono (CO)	0.07%	0.1 ppm	7000:1
Agua (H ₂ O)	0.03%	0 -4%	

La cantidad de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico varía a lo largo de las estaciones, durante el invierno a altas latitudes, se condensa en la superficie formando una capa polar estacional de un metro de espesor aproximadamente y puede extenderse a más de 40° de latitud, mientras que en el verano los hielos subliman, sin embargo la presión es tan baja que el CO_2 líquido no puede existir y sólo un tercio del CO_2 participa en los ciclos estacionales intercambiándose entre los polos norte y sur. En los casquetes el agua está presente, durante el verano la temperatura llega hasta 205 K (demasiado cálido para el ambiente marciano), liberándose vapor de agua; en este período la capa polar norte desaparece completamente, mientras que la capa polar sur permanece. Durante la sublimación del casquete polar del norte la atmósfera se satura de vapor de agua generando nubes, las cuales a unos cuantos metros de altitud condensan como hielo. En la superficie marciana el agua líquida no es estable, aunque las temperaturas asciendan al punto de fusión, ésta se evaporaría rápidamente a la atmósfera. Se piensa que podría existir una especie de "oasis de agua líquida", si en el planeta existiera un sitio con una concentración adecuada de sales para abatir el punto de congelación

1.2. ¿Por qué estudiar Marte?

Desde las épocas más antiguas el hombre cuestionó su procedencia, así mismo buscó la manera de responder a esta interrogante, bajo conceptos teológicos y vagas hipótesis científicas (Cleland, C.,E. y Chyba C. 2002; Lazcano-Araujo,2003). No fue hasta que se descubrió que algunos planetas poseen características similares a las de la Tierra, se avivó el interés por hacer nuevas búsquedas y saber si es posible encontrar vida inteligente en el universo y quizás con ello poder entender los principios que rigieron la aparición de la vida en la Tierra, aunque hoy en día distamos de poder resolver tal cuestión, de ahí radica la importancia de estudiar los diferentes cuerpos celestes como lo es Marte.

A partir de los datos recabados por las innumerables misiones espaciales sobre las similitudes que presentan ciertos planetas con la Tierra se han formulado un gran número de teorías sobre la formación de nuestro Sistema Solar, la de mayor peso hasta ahora sugiere que los planetas fueron formados a partir de la condensación de una

nebulosa primordial de gas y polvo, partículas de material rocoso de tamaño microscópico cubiertas de hielo compuestas principalmente por dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y amoníaco (NH_3). La nebulosa se formó hace aproximadamente 4.6 mil millones de años a partir de gases emitidos por la explosión de una supernova. La energía proporcionada por la explosión originó la aglomeración del material (protonebulosa), el cual se fue contrayendo aumentando su velocidad de rotación. La fuerza centrífuga asociada a la rotación tendió a dispersar el material del sistema protosolar alrededor de su ecuador formando un disco. En ese disco se formaron anillos que colisionaron para formar cuerpos de tamaños diversos; debido a la atracción gravitacional el material de la parte interna comenzó a calentarse, enriqueciéndose con elementos más pesados como hierro (Fe) y níquel (Ni). El globo central del protosistema solar estaba sujeto a un colapso por atracción gravitacional producido por un aumento de presión generando la fusión de los núcleos de hidrógeno (H_2) en la protoestrella, formándose así el Sol. Éste evento de fusión termonuclear generó un viento solar que barrió los gases de que estaba formadas las primeras atmósferas (H_2 , He, H_2O , CH_4 y NH_3) de los planetas interiores, desde Mercurio hasta Marte, enriqueciéndolos en Silicio (Si) y Hierro (Fe). Los gases barridos fueron atrapados por el campo gravitacional de Júpiter, convirtiéndose en el más grande de los planetas (Pantoja-Alor, J. y Gómez-Caballero, J., A., 2003).

De acuerdo a esto, los planetas de nuestro Sistema Solar se han clasificado en dos grandes grupos, Terrestre (parecidos a la Tierra) y Jovianos (parecidos a Júpiter). Los planetas terrestres son Mercurio, Venus, Tierra y Marte; mientras que los Jovianos son Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno. Plutón no se incluye en esta categoría ya que por su tamaño y su lejanía del sol no es considerado un planeta. Las diferencias que caracterizan a los planetas terrestres de los jovianos son su tamaño, densidad y composición, mientras los primeros son apenas un cuarto del diámetro de Neptuno (el más pequeño de los planetas jovianos), son cinco veces más densos que el agua, debido a su alto contenido de materiales metálicos y rocosos, con pequeñas proporciones de gases, en contraste con los jovianos, que son apenas 1.5 veces más densos que el agua compuestos principalmente de gases (Tarbuck, 1996). Así, la Tierra junto con sus vecinos (Venus y Marte) han tenido historias evolutivas relativamente similares en

algunos aspectos como por ejemplo la presencia de minerales comunes en sus superficies y gases similares en sus atmósferas (Kasting et al., 1998).

Actualmente, numerosos investigadores han realizado modelos teóricos sobre la evolución de nuestro Sistema Solar en especial sobre los cambios drásticos que sufrieron Venus y Marte. Concluyendo que existe un lugar denominado “Zona de habitabilidad Continua” (región del espacio donde un planeta podría mantener un clima semejante a la Tierra durante el tiempo suficiente para que proliferase la vida). Una primera estimación sugirió que la zona se extendía de 0.95 hasta 1.01 UA, alrededor de la órbita terrestre (Kasting et al., 1998). Trabajos más recientes sugieren que esta zona abarca desde la órbita de Venus hasta la de Júpiter (Normand, 2001). Así, la posibilidad de detectar vida extraterrestre y dilucidar los mecanismos de evolución química conducente al origen de la vida se ha centrado en tres cuerpos celestes en nuestro Sistema Solar como son: Marte, Titán, un satélite de Saturno y Europa, un satélite de Júpiter (Brack *et al*, 2001).

De acuerdo a los estudios anteriores y datos geológicos, se ha calculado que la formación de la Tierra ocurrió alrededor de 4.5 mil millones años y la última fase del proceso de acreción terminó hace unos 3.8 mil millones de años, cuando la corteza se enfrió permitió la existencia de agua líquida. El registro fósil de estromatolitos y microfósiles indica que la vida en la Tierra ya estaba presente hace 3.5 mil millones de años. Se especula que ya en ese entonces se llevaba a cabo la fotosíntesis oxigénica por cianobacterias. Cabe mencionar que ha sido difícil el esclarecimiento de dichos eventos pues las rocas más antiguas de origen sedimentario datan de hace 3.8 mil millones de años (McKay, 1997). También, las evidencias geológicas indican que entre 3.5-4.0 mil millones de años, el ambiente en la Tierra y en Marte era muy similar (actividad volcánica, con una atmósfera densa y tibia) en especial con lo que respecta a la existencia de agua líquida (véase Figura 1.2, Mckay, 1997). De acuerdo a lo anterior se cree que Marte tuvo grandes posibilidades de albergar vida a pesar de que hoy en día muestra un paisaje desértico y sin vida. Se cree que la actividad del agua llegó a épocas más recientes, aunque aun no se entiende por qué cambió el clima. (Jakosky, 1998).

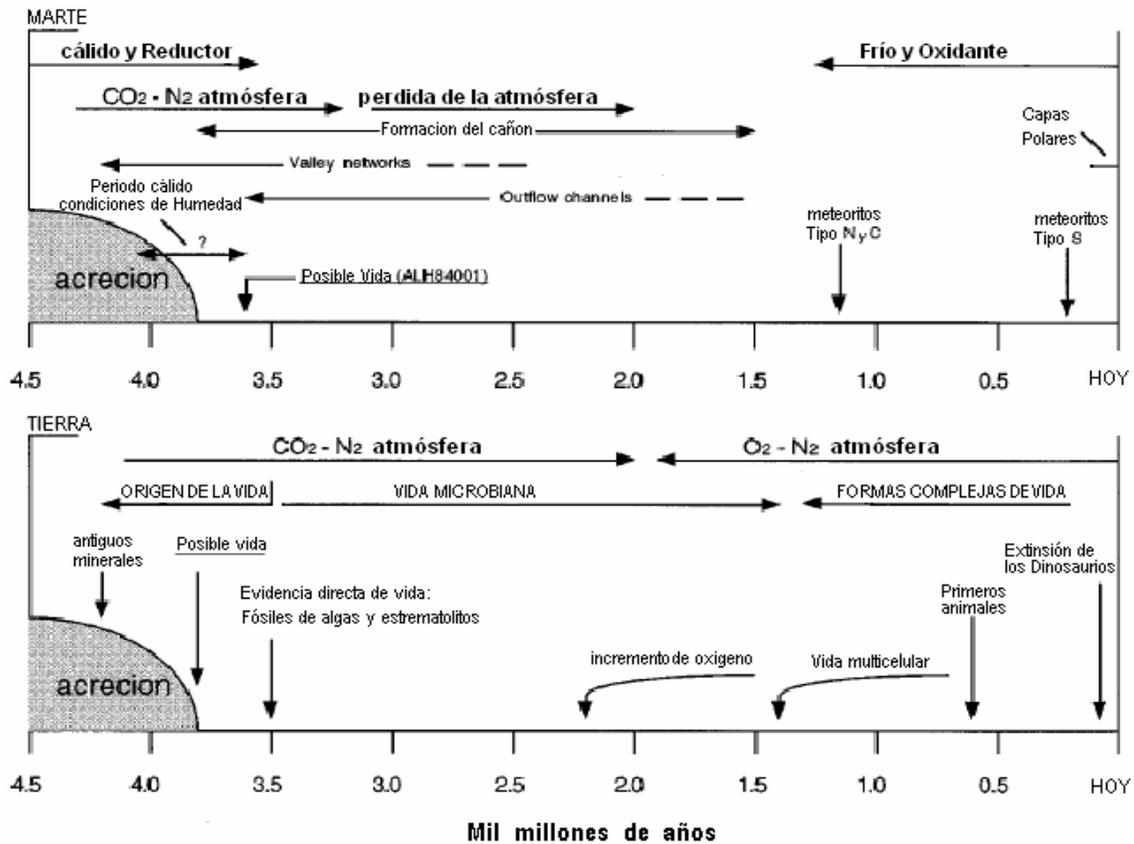


Figura 1.2 Cuadro cronológico de la formación de Marte y la Tierra, se marca el tiempo geológico y el periodo en el que ambos tuvieron condiciones viables necesarias para sustentar vida (Mckay, 1997)

Las investigaciones de todos estos temas ha dado origen a la exo/Astrobiología (Brack *et al*, 2001), disciplina que se apoya en los descubrimientos teóricos y observacionales de la astronomía que ha ido demostrando que la formación de planetas y estrellas como el Sol es un evento relativamente frecuente en la galaxia; así mismo, el análisis de los meteoritos condriticos y la observación del medio interestelar han demostrado que los compuestos orgánicos que determinaron la aparición de la vida en la Tierra son extraordinariamente abundantes en el Universo, siendo un ejemplo espectacular de la evolución química de la materia (Lazcano-Araujo, 2003). La exo/Astrobiología es la encargada de estudiar el origen, evolución y distribución de la vida en el Universo tomando como definición de vida a aquel sistema capaz de transmitir información molecular vía reproducción y evolución (Brack *et al*, 2001). Así mismo, se ha considerado que la búsqueda de vida extraterrestre significa buscar compuestos similares a los que rigen la bioquímica de la vida en la Tierra, es decir basados en la química del carbono (Mckay, 2004; Bernd, *et al.*, 1998).

1.3. Pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas, antecedentes

La pirólisis ha tomado gran importancia en los estudios de polímeros en conjunto con la cromatografía de gases. Esta técnica ha sido de gran ayuda, ya que permite identificar estructuras, pureza y estabilidad térmica de materiales sólidos, además que no requiere ningún tratamiento adicional (Deum-Siftar, 1967). La pirólisis se define como la ruptura de una macromolécula en fragmentos pequeños usando solamente energía térmica, el comportamiento y/o rompimiento de las macromoléculas a elevadas temperaturas es dependiente de la fuerza de unión que las mantiene unidas (tipos de enlace presentes), y los productos de estas reacciones son el reflejo de la estructura molecular presente y de su estabilidad térmica. Una determinada macromolécula se rompe en forma característica, tal que otra muestra de la misma molécula calentada a la misma temperatura se romperá exactamente de la misma forma haciendo que el análisis de los productos de degradación sea reproducible (Wampler, 1999). Al obtener los productos de la pirólisis, se pueden usar otras técnicas para analizarlos e identificarlos (cromatografía de gases, espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas), tales que proporcionen la estructura y composición de los fragmentos producidos por la pirólisis, los cuales serán una guía para la identificación del polímero y/o la macromolécula de origen (Deum-Siftar, 1967).

La pirólisis-cromatografía de gases no sólo ha sido utilizada en el estudio de polímeros, en 1965 fue utilizada por Reiner para estudiar bacterias y paredes celulares bacterianas, él descubrió que a partir de los fragmentos producidos por la pirólisis de bacterias podía agruparlas y así generar una nueva taxonomía biológica a nivel molecular. Para sus análisis, utilizó *Escherichia*, *Shigella* sp., *Streptococcus pyogenes* y micobacterias; cada grupo de bacterias produjo un cromatograma (pirograma) característico, análisis sucesivos de una misma muestra, mostraron gran reproducibilidad (véase figura 1.7, Reiner, 1965; Reiner y Ewing 1968). Posteriormente, se utilizó la técnica en tejidos de plantas descubriendo que por medio de los pirogramas generados se podía diferenciar claramente tejidos de plantas enfermas por hongos de las que no lo estaban (Myers y Watson, 1969).

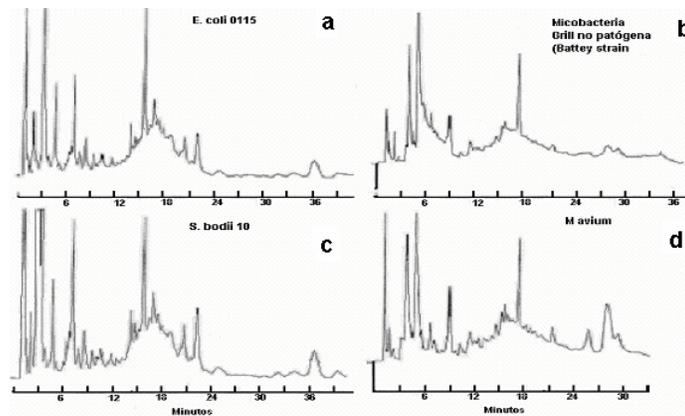


Figura 1.7 Cromatogramas obtenidos de la pirólisis de diferentes bacterias: a) E. Coli, b) Micobacteria c) S. Bodii y d) M. avium. Las muestras bacterianas fueron cultivadas bajo las mismas condiciones, se liofilizaron, se tomó de 200-800 microgramos, se pirolizaron en una atmósfera inerte en un filamento de níquel a 430 °C por 10 s, los productos de degradación térmica se analizaron por cromatografía de gases.

1.4. LA MISIÓN ESPACIAL VIKINGO

1.4.1. Objetivos de la misión espacial Vikingo

En el invierno de 1968, nació la misión espacial Vikingo con el objetivo de evidenciar la existencia de nuevas formas de vida en el planeta Marte, como iniciativa de un pequeño grupo de biólogos, autodenominados “*exobiólogos*”, quienes despreciaron las evidencias fotográficas de misiones anteriores. Realizaron experimentos físicos, químicos y biológicos que simularan los fenómenos que se llevan a cabo en la atmósfera y en la superficie de ese planeta, creando instrumentación capaz de detectar vida. Para tal búsqueda, se enviaron dos naves espaciales idénticas, denominadas VL1 y VL2 (*Viking Lander* por sus siglas en inglés), ambas naves constaban de un módulo orbitador y un módulo de descenso. Los módulos de descenso se posarían en lados opuestos del hemisferio norte del planeta, en las zonas denominadas “*Chryse Planitia*”, la cual sería el sitio 1 y “*Utopia Planitia*”, sitio 2. Ambos módulos de descenso estaban provistos por cámaras fotográficas, cuya función era observar la morfología, textura, color y movimiento, para evidenciar la existencia de formas de vida macroscópica (Levinthal *et al.*, 1977), equipos de fluorescencia de rayos X, con los cuales se realizaría un mapeo topográfico (Binder *et al.*, 1977; Mutch *et al.*, 1977), así como determinaciones geoquímicas (Priestley *et al.*, 1997); un sismógrafo y otros equipos para determinar propiedades físicas del planeta. Además, tres experimentos especialmente diseñados para detectar actividad biológica (metabolismo microbiano, véase Figura 1.8), en las

capas superficiales del suelo marciano y un experimento adicional para determinar los componentes orgánicos depositados en la superficie del planeta por medio de la técnica acoplada de análisis pirólisis–cromatografía de gases espectrometría de masas (Pi-CG-EM) (Clinton E. E. y Neuman E. L. 1984).

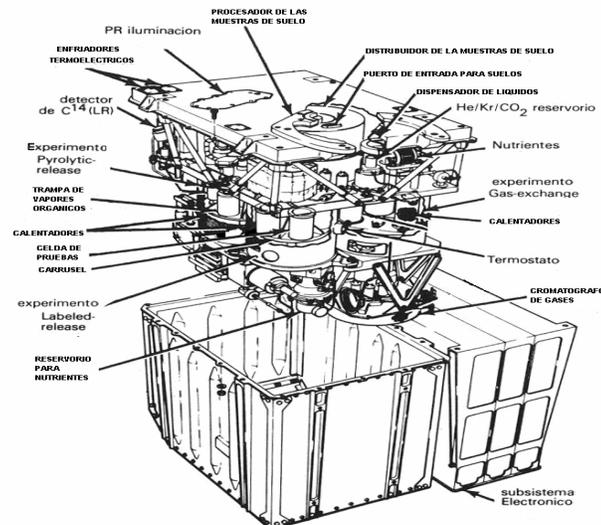


Figura 1.8. Dispositivo diseñado para los módulos de descenso de la misión Viking, en el cual se realizaron los experimentos biológicos (experimento de intercambio de gases [Gas Exchange, GEx], liberación pirolítica (pyrolytic release, PR) y liberación de gases marcados (labeled release LR) (Clinton E.E. y Neuman E.L., 1984).

1.4.2. PI-CG-EM, candidato para detectar vida.

En 1969, se sugirió como método de análisis para los módulos de descenso del proyecto Vikingo el sistema de pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (PI-CG-EM) automatizado (véase figura 1.9), el cual determinaría el contenido de material orgánico en suelos marcianos. Se probó la viabilidad de la técnica y el método demostró la capacidad de distinguir material de origen biológico, fósil o materia orgánica proveniente de meteoritos, realizándose análisis comparativos de suelos de desierto, sedimentos del precámbrico y de experimentos que simulaban procesos de evolución química y de material extraterrestre de origen meteorítico (ver recuadro 1). La técnica de Pi-CG-EM demostró ser operacionalmente mucho más sencilla que los procedimientos químicos en solución acuosa. El material orgánico fue vaporizado y/o pirolizado a 500°C. Por medio de los fragmentos generados se puede cuantificar e identificar las clases principales de biomoléculas y distinguir si la materia orgánica es de origen abiótico o biótico. Considerando que el carbono está singularmente calificado entre todos los

elementos para formar los tipos más grandes y complejos de moléculas que nosotros asociamos con vida. Por consiguiente un conocimiento de la química orgánica del planeta Marte podría evidenciar la presunta existencia de vida. En esa época se consideraba que los cambios estacionales que se presentan en el planeta rojo eran debidos a fenómenos biológicos y la existencia de un intercambio continuo del carbono entre la atmósfera y la biosfera (Simmonds, *et al.*, 1969).

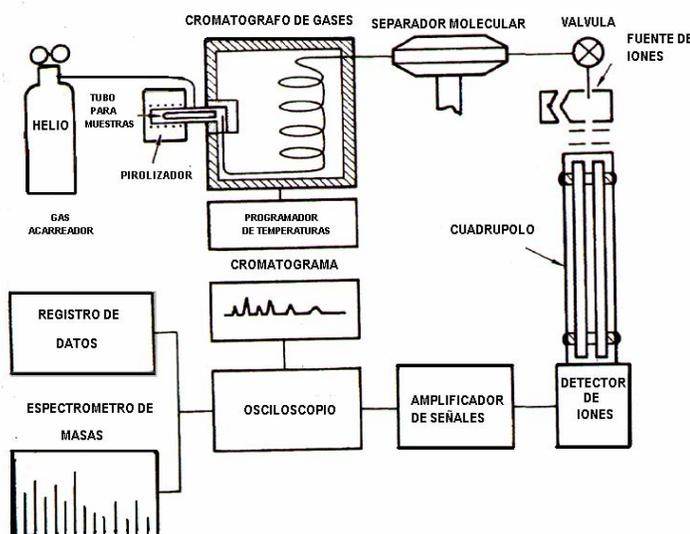


Figura 1. 9. Diagrama de bloque del sistema acoplado de análisis PI-CG-EM construido por Simmonds y colaboradores. El pirolizador consta de un tubo de acero (3 cm x 0.159 cm), donde se coloca la muestra, acoplado al horno de pirolisis, compuesto por un calentador nichrome (8 ohms), la cámara está conectada directamente a la entrada del cromatógrafo de gases, seguido de un espectrómetro de masas (cuadrupolo de 300 masa). Se utilizó una columna capilar (152m de largo 0.05 cm. diámetro) cubierta por una solución SF96/Igepal 10%. Toda la conexión se mantuvo a 250 °C. (Simmonds, 1969).

Cuadro 1.1. Muestras previas a la misión espacial Vikingo analizadas por PI-CG-EM.

Las muestras se molieron finamente bajo una atmósfera de N₂, se tomaron 15 mg de muestras colocándose en el tubo del pirolizador. El tubo se purgó, aproximadamente 30 min con flujo de helio, la muestra se pirolizó calentando a 500 °C por 15 segundos, posteriormente los gases producto de la pirolisis pasaron al cromatógrafo con una rampa de temperatura, de 20°C a 185°C, a una velocidad de flujo de 4 °C/min. Durante el curso de cada análisis, se registraron los espectros de masa de los productos generados vía pirolisis, se identificaron por comparación de los modelos de fragmentación de su masa con espectros de referencia. Se tomó arena de mar como blanco, se corrió a 800 °C en presencia de oxígeno. Las muestras que se analizaron para probar el método fueron:

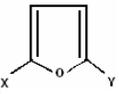
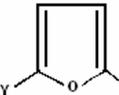
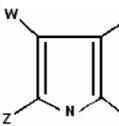
Meteoritos: Murray (Tipo II) y Mokoia (Tipo III)

Sedimentos: Nonesuch, Michigan (1.1x10⁹ años); formación Gunflit, Ontario, Canadá (1.8x10⁹ años) y sedimentos del precámbrico, Sudáfrica (3.0x10⁹ años)

Desiertos: Mohave, California (0.34% de C, método de Allison); El gran Basin, Ruth Nevada (1.48 %C, método de Allison) y suelo agrícola (ácido húmico) Illinois.

Simmonds y sus colaboradores concluyeron que la técnica permitiría determinar el origen del material orgánico, es decir si su origen es biológico o abiótico (perteneciente a meteoros y/o evolución química). Así mismo podría evidenciar la existencia de alguna bioquímica exótica. Pues establecieron una serie representativa de los fragmentos producidos por la degradación térmica, vía pirolisis, de las biomoléculas terrestres de mayor importancia biológica, (véase la tabla 1.5).

Tabla 1.5. Identificación de productos biológicamente importantes vía pirolisis (Simmonds, 1969).

CLASE DE COMPUESTOS	PRODUCTOS DE LA DEGRADACIÓN
Polipéptidos y aminoácidos libres $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{-HN-C-CO-} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{R-CH}_3, \text{RC=CH}_2, \text{RCN}, \text{RCH=CH-CN}$ Nota: R= aromático, heteroaromático, alifático, alifático sustituido.
Carbohidratos	 Aldehídos, cetonas, cadenas alifáticas Nota: X o Y= H, CH ₃ , CHO o CH ₂ OH
Lípidos $\text{R(CO}_2)_n \text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH-CO}$, cadenas lineales de alquenos y alcanos
Ácidos nucleicos	 $\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CN}$, HCN, CH ₃ -CN Nota: X o Y =H, CH ₃ , CHO y CH ₂ OH
Porfirinas	 Nitrilos alifáticos, cadenas ramificadas de alquenos y alcanos Nota: X, Y, W o Z = H o alqui (metil, etil).
Hidrocarburos $\text{R(CH}_2)_n \text{CH}_3$	$\text{R(CH}_2)_{n-1} \text{CH=CH}_2, \text{R(CH}_2)_{n-1} \text{CH}_3$, etc Nota: aromáticos, alifáticos, cadenas alifáticas o ramificadas

La conclusión a la que llegaron con respecto de los aminoácidos fue: 1) Generan nitrilos con los esqueletos de carbono inalterados y formación de amidas, 2) Existe la eliminación de un átomo de carbono (vía descarboxilación y deshidrogenación de aminas intermediarias), 3) Se pierde un nitrógeno y un oxígeno, correspondiente a cadenas saturadas e insaturadas. Los productos de la degradación de péptidos y proteínas generan series de aldehídos alifáticos, cetonas, furanos sustituidos (con CH₃, CHO o CH₂OH). Los ácidos grasos y las ceras, producen alcanos y alquenos lineales con

cadena similares al del ácido graso original. Las porfirinas generan series de pirroles. Los hidrocarburos alifáticos de cadena larga y los alquil-aromáticos se descomponen en compuestos aromáticos de bajo peso molecular. La proporción y estructura de los aromáticos generados por compuesto alifáticos ramificados es notablemente diferente a los hidrocarburos formados por pirólisis de ácidos grasos. Ninguna serie de los productos de la fragmentación vía pirólisis son característicos de los ácidos nucleicos, la mitad de los carbohidratos se descomponen con excepción del furano, mientras que las purinas y pirimidinas sufren una extensa degradación hasta cianuro de hidrógeno. Los lípidos pirolizados sufren mayores efectos, producen un gran rendimiento de compuestos cíclicos y ramificados en un rango de C₅ a C₉. Ciertos productos de la pirolización parecen ser específicos, por ejemplo el fenilacetoniitrilo, es un producto exclusivo de la fenilalanina y polipéptidos que contengan este aminoácido, de igual manera, el indol y metil-indol como productos de la pirólisis del triptofano y los pirroles disustituidos son característicos de las porfirinas, mientras se esperaría que los mercaptanos generaran hidrocarburos alifáticos de peso molecular bajo, así como algunos compuestos aromáticos azufrados (Simmonds, *et al.*, 1969).

Se conoce que la materia orgánica en sedimentos antiguos y de meteoritos está compuesta principalmente por polímeros aromáticos condensados. La pirolisis de estas muestras generó una gran cantidad de compuestos aromáticos que evidenció la existencia de dichos polímeros, los cuales se degradan parcialmente. Los productos identificados fueron enlistados y agrupados de acuerdo a sus similitudes generales con los diferentes grupos de biomoléculas (véase tabla 1.6). En las muestras del sedimento y el meteorito se produjeron pocos compuesto heteroatómicos de nitrógeno, adicionalmente se realizó una extracción del material orgánico contenido en los sedimentos estableciéndose que los aminoácidos y ácidos grasos contenidos se encuentran a niveles traza, por lo que los 15 mg utilizados para hacer el análisis por la técnica PI-CG-EM no permite detectarlos. Los análisis de las muestras de suelos, sedimentos y meteoritos demuestran la viabilidad de la técnica para distinguir materia orgánica biológica actual o proveniente de meteoritos y/o material fósil. La materia orgánica contemporánea se caracteriza por la producción de compuestos heteroatómicos principalmente con nitrógeno, mientras que los otros se caracterizan por la producción de compuestos aromáticos. Además la presencia de una matriz mineral no afecta el análisis

cualitativo de los productos del material pirolizado. La técnica PI-CG-EM mostró ser conveniente para analizar estos materiales. Sí consideramos que en la actualidad Marte no sustente forma de vida alguna, pero que exista material orgánico en su superficie esta técnica sería la más viable para esclarecer dichas interrogantes (Simmonds, *et al.*, 1969).

TABLA 1.6. Constituyentes principales de los fragmentos producidos por la pirolisis

METEORITO MURRAY							
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS			HIDROCARBUROS		ESPECIES HETEROATOMICAS		
SATURADOS	MONO INSATURADOS	POLI INSATURADOS	ACICLICOS	AROMATICOS	OXIGENO	NITROGENO	AZUFRE
Metano	Propeno	Isopreno	Metilciclohexeno	Benceno	CO ₂	Pirrol	Cs ₂
Etano	Metilpropeno	Pentadieno	C7alqueno	Tolueno	Acetona		COS
C6ramificado	Metilbuteno	Dimetilbutino	Metilnorborneno	Etilbenceno	Etanol		SO ₂
C8ramificad	Penteno	Metilhexino	C8alqueno	Xileno	Furano		H ₂ S
C11ramificado	Dimetilbuteno	C6alqueno		Estireno	Butanol		Metanetioli
C12ramificado	Metilpenteno	C7alqueno		Isopropilbenceno			Tiofeno
Dodecano	Hexeno	Dimetilhexadieno		Naftaleno			Metiltiofeno
	Octeno			Metilnaftaleno			Etiltiofeno
	6C7alqueno			Alquilbenceno			Viniltiofeno
	6C8alqueno			Etilnaftaleno			Alquill
				Bifenilo			Tiofeno
				Trietilbenceno			
SEDIMENTOS DEL PRECAMBRICO							
Metano	Propeno	Metilbutadieno		Benceno	CO ₂	Etanennitrilo	COS
Etano	Butano	Pentadieno		Tolueno	Acetona		SO ₂
Butano	Isobuteno	C7alqueno		Etilbenceno	metanol		H ₂ S
Isopentano	Metilbuteno			Estireno	Butanol		Metanetioli
Metilpentano	2-penteno			Isopropilbenceno	Etanol		Tiofeno
Dimetilpentano	Dimetilbuteno			N-propilbenceno			Metiltiofeno
Metilhexano	Metilpenteno			Naftaleno			
3C8ramificados	4C6ramificado			Metilnaftaleno			
C9ramificado	4C7 ramificado			Alquilbenceno			
C10ramificado	6C8 ramificado						
2C11ramificado	C9alqueno						
	2C10alqueno						

Uno de los usos de la técnica PI-CG-EM fue estudiar bacterias y determinar sus fragmentos característicos, así que Simmonds trató de encontrar una correlación entre los fragmentos generados de la pirólisis de bacterias con respecto a los fragmentos

producidos en los materiales orgánicos de meteoritos y fósiles, para lo cual realizó un estudio detallado de la pirólisis de bacterias como *Micrococcus luteos* y *Bacillus subtilis* var *Níger*. Pensó que clasificando los fragmentos de la degradación térmica ayudaría a la interpretación de los análisis a realizar por la misión espacial Vikingo en los suelos marcianos, pues es muy posible que de haber vida en el planeta rojo ésta podría estar constituida de microorganismos. Los microorganismos estudiados fueron sometidos a las mismas condiciones de las muestras anteriores. Los estudios previos demostraron que las proteínas y aminoácidos forman serie de nitrilos, los carbohidratos generan una serie de aldehídos alifáticos, cetonas y derivados furanos (sustituidos con CH₃, CHO, o CH₂OH). Las porfirinas generan series de pirroles; las grasas y ceras generan alcanos y alquenos lineales, esto tuvo concordancia con los fragmentos generados de la pirolización de las bacterias. Así, se pudo demostrar que cuando nuevos materiales son pirolizados, es posible comparar los productos con la biblioteca y asignarlos a alguna clase de biomoléculas (Simmonds, 1969).

En los cromatogramas de *Micrococcus luteos* y *Bacillus subtilis* var *Níger*, (véase figura 1.9) se observó que a pesar de que no se relacionan genéricamente, existen similitudes cualitativas en los modelos de fragmentación debida a la pirolisis. Entre los fragmentos más abundantes se incluyen pirroles, piridinas, fenoles y derivados del furano. Los hidrocarburos más abundantes son el benceno y el tolueno, así como alquenos de bajo peso molecular (con 5 o menos átomos de carbono). También se desprendieron gases inorgánicos como: dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua (H₂O), sulfuro de carbonilo (COS), amoníaco (NH₃) y sulfuro de hidrogeno (H₂S). Lo sorprendente de este estudio fue la presencia y gran abundancia de la acetamida, el producto más abundante de ambos pirolizados microbianos, y la propionamida, lo cual proporciona una evidencia de la degradación térmica que sufren los ácidos carboxílicos como la glutamina y la asparagina, constituyentes de los aminoácidos presentes en la pared celular bacteriana, la cual comprende de 20% a 35% en peso seco de la célula y siendo que cada molécula de ácido acetil-muramico contribuye con una unidad de propionamida y acetamida (véase Figura 1.10).

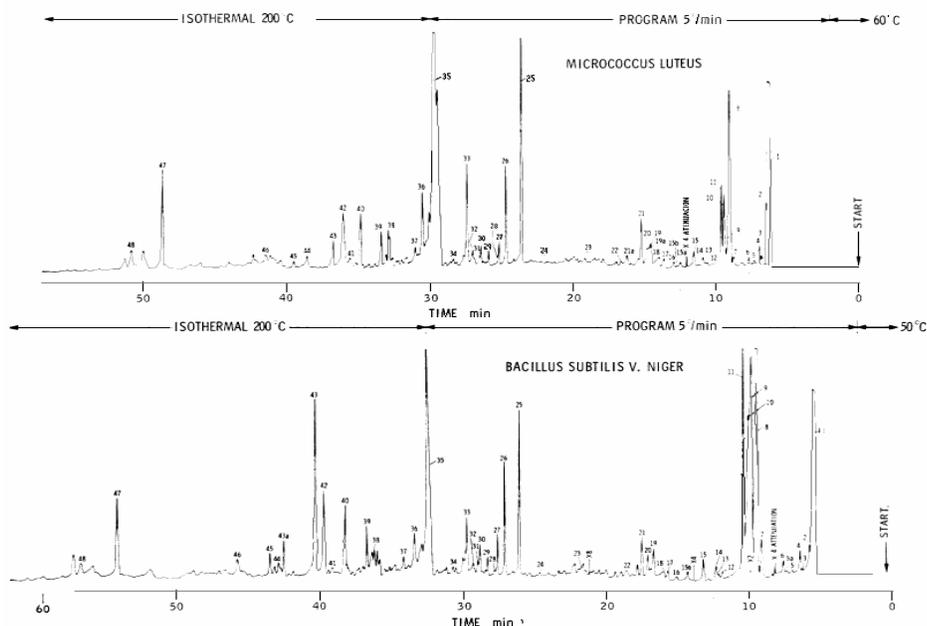


Figura 1.9. Cromatograma obtenido de las bacterias. A) *M. luteus* (ATCC 4698) y b) *B. subtilis* var. *niger* (ATCC 9372) Se pesaron 2 mg de bacterias liofilizadas, se pirolizaron a 500 °C por 15 s en una atmósfera de He, se separo por medio de una columna capilar (0.05 cm diámetro 152 m) 10% Carbowax 20M. Se utilizo una rampa de temperatura de 50 °C a 200 °C a una velocidad de 4°C /min, el espectrómetro de masas era un cuadrupolo de 300 masas. Los compuestos se identificaron por comparación de su fragmentación espectral con espectros de referencia de biblioteca, el pico 35 es identificado como acetamida (Simmonds, 1970).

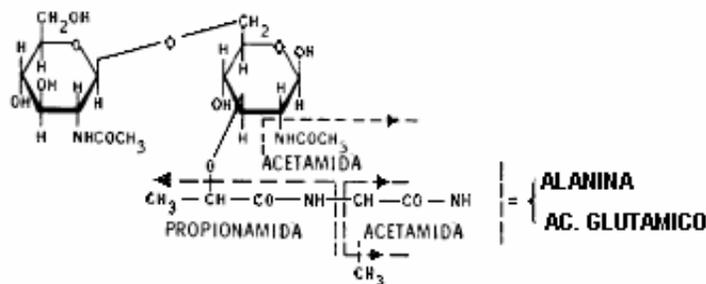


Figura 1.10. Posible ruta de degradación térmica que sufre la pared celular bacteriana para generar acetamida y propionamida (Simmonds, 1970).

Los productos de degradación térmica de material biológico actual (bacterias), en comparación con el material orgánico de meteoritos y fósiles, muestran una clara presencia de compuestos con oxígeno y nitrógeno. En todos los casos existe una producción mínima de compuestos con azufre. Por consiguiente la presencia de compuestos heteroatómicos, refleja la predominante presencia de material bioquímico reciente (vivo) dejando ver la presencia de carbohidratos y proteínas, en contraste con los sedimentos antiguos y el material orgánico de origen extraterrestre (meteoritos) que producen una mayor cantidad de hidrocarburos y compuestos aromáticos. Al realizar una correlación del total de fragmentos producidos y obtenidos de las diferentes muestras

se encontró que se relacionan 91% los productos del Desierto de California y los fragmentos de *M luteus*, el 87% con respecto al ácido húmico (tierra agrícola); mientras que la relación de los fragmentos generados por los meteoritos Mokoia y Murray es del 92%; sólo hubo un 38% de relación entre las muestras del Desierto de Mohave y el meteorito Murray; 36% entre Murray y *M luteus*, y tan sólo 30% de los productos de la pirolisis de *B subtilis* con los sedimentos del precámbrico. Existe una clara distinción entre los productos de la pirolisis de materia orgánica contemporánea con respecto a material orgánico contenido en meteoritos y fósiles. En esa época se pensó que si en el análisis realizado a la superficie marciana por medio de la técnica PI-CG-EM, producía los fragmentos indicativos de estructuras moleculares complejas como proteínas y carbohidratos, esto proporcionaría una fuerte evidencia de vida en Marte, siendo un complemento con los resultados de los experimentos biológicos (Simmonds *et al.*, 1969; 1970).

1.4.3. Experimentos Biológicos para la detección de vida

1.4.3.1 Experimento de intercambio de gases (GEx).

El experimento de intercambio de gases fue diseñado para determinar si la vida marciana podía metabolizar e intercambiar productos gaseosos en presencia de vapor de agua y una solución acuosa con nutrientes (Oyama, 1972; Oyama *et al.*, 1977). En este experimento se tomaban muestras periódicamente de los gases acumulados en el suelo marciano, el cual era incubado bajo condiciones de sequedad, humedad y mojado, y los gases eran analizados por un cromatógrafo de gases, el sistema podía medir H₂, Ne, N₂, O₂, CO, NO, CH₄, Kr, CO₂, N₂O y H₂S (Kleint *et al.*, 1976). Se registraron variaciones inmediatas en la composición de los gases cuando los suelos eran expuestos a la humedad o bañados con una solución acuosa de nutrientes. La detección de nitrógeno molecular (N₂), dióxido de carbono (CO₂) y Argon (Ar) fueron asociados al intercambio de gases atmosféricos absorbidos por el suelo causada por la adición del vapor de agua (H₂O). Sorprendentemente, ocurrió una rápida liberación de oxígeno molecular (O₂), en niveles de 70-770 nmol cm⁻³ cuando el suelo era humedecido o bañado con la solución de nutrientes (Kleint *et al.*, 1976; Oyama y Berdal, 1977). Al reinyectar más solución al

sistema, solo se libera CO_2 y su tasa de liberación decrecía con el número de recargas. Por otro lado, si se calentaba el suelo marciano previamente a 145°C por 3.5 horas, había una disminución de un 50% en la liberación de oxígeno (Oyama y Berdal, 1977). La emisión de oxígeno se asoció a una descomposición por superóxidos presentes en las muestras del suelo marciano debido a que al inyectar más solución al sistema sólo se liberó CO_2 y su tasa de producción disminuyó con cada recarga, lo cual se asoció a la oxidación del material orgánico presente en la solución de nutrientes por Fe_2O_3 . Aunado al hecho de que si se calentaba previamente el suelo marciano, había una disminución del 50% en la liberación de oxígeno.

1.4.3.2. El experimento de liberación pirolítica

El experimento de asimilación de carbono (también conocido como experimento de liberación pirolítica) fue una prueba biológica que pretendía medir la fijación del dióxido de carbono radioactivo ($^{14}\text{CO}_2$), bajo las condiciones de temperatura, presión, y composición atmosférica propias de Marte (ver recuadro 2). Basado en la suposición de que la vida marciana tendría la habilidad de incorporar dióxido o monóxido de carbono en presencia de luz solar, tal como ocurre en la fotosíntesis de las plantas, pero también medir la fijación de CO_2 en la fase oscura. Todo esto, bajo la hipótesis de que la atmósfera de Marte posee condiciones propias para la presencia de materia orgánica e incluso de algunas formas de vida en su superficie. Desde un punto de vista biológico este experimento trató de conservar al máximo la presencia de vida autóctona, de haberla, aunque realmente no presente un ambiente biológico apropiado como los que se conocen en la Tierra (Hubard *et al.*, 1970).

Recuadro 2. Condiciones experimentales para el experimento de liberación pirolítica

La cámara de análisis se encontraba bajo la presión y composición de la atmósfera marciana, estaba provista de una ventana que transmite longitudes de onda mayores de 320 nm. Se inyectó 80 μg de vapor de agua y 20 μL de una mezcla de $^{14}\text{CO}_2$ y ^{14}CO . La muestra se incubó durante 120 horas a temperaturas de 8°C a 26°C , posteriormente se dejó de irradiar; la cámara se llevó a 120°C mientras la atmósfera radiactiva fue evacuada. El suelo fue calentado a 635°C , para desprender los compuestos volátiles, el exceso de $^{14}\text{CO}_2$ y ^{14}CO se eliminó pasando un flujo de He. Los gases fueron pasados a través de una columna empacada con 25% óxido cúprico (CuO) y 75% tierra diatomea, la columna operó a 120°C y se elevó a 640°C , para que el carbón orgánico fijado se oxidara a CO_2 dentro de la columna.

Asombrosamente una pequeña cantidad de $^{14}\text{CO}_2$ y/o ^{14}CO fueron fijados en compuestos orgánicos $\leq 100 \text{ pmol } ^{14}\text{C cm}^{-3}$. La fijación de carbono disminuyó aproximadamente un orden de magnitud en la fase oscura y un 20% al someter el suelo a un tratamiento de calor a $175 \text{ }^\circ\text{C}$. La reactividad del suelo marciano fue muy baja en comparación a aquella encontrada en suelos terrestres; sin embargo, la fijación de carbono en el suelo marciano fue inhibida por la humedad y la luz, a diferencia de los procesos fotosintéticos terrestres (Horowitz *et al.*, 1977)

1.4.3.3. El experimento de liberación de gases marcados (LR)

Este experimento fue diseñado para detectar la presencia de vida heterótrofa, al liberar dióxido de carbono marcado isotópicamente después de haber incorporado material orgánico radioactivo en una solución de nutrientes (Levin y Straat, 1977). El experimento medía la liberación de gas radioactivo ($^{14}\text{CO}_2$) después de adicionar al suelo una mezcla de nutrientes radioactivos con centros de carbono quiral y aquiral (ácido fórmico, ácido glicólico, glicina, D- y L- alanita y ácido D- y L- láctico). El experimento de liberación de gases marcados (LR, por sus siglas en inglés) al igual que el experimento de intercambio de gases (GEx) se llevaron a cabo mediante un sistema cíclico (ver recuadro 3), en el cual la muestra de suelo inicial se mantenía, mientras los gases y los nutrientes se renovarían en cada ciclo de incubación. Si la reacción fuese química o física ésta se reduciría o eliminaría conforme se llevaran a cabo los ciclos de incubación, mientras que si la reactividad que se presentase era debida a sistemas biológicos, ésta persistiría e iría en aumento (Oyama y Berdal, 1977).

Recuadro 3. Desarrollo del experimento de liberación de gases marcados.

En el VL-2 durante el segundo ciclo, se calentó la muestra por 3 hrs a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y se enfrió antes de la inyección de nutrientes, el propósito de este calentamiento fue la esterilización en frío para diferenciar las reacciones biológicas de las químicas, considerando que $50 \text{ }^\circ\text{C}$ es una temperatura adversa a cualquier organismo en Marte. Posteriormente a la esterilización se inyectaron los nutrientes, se observó una notable reducción en la producción de gases además se mantuvo a $18 \text{ }^\circ\text{C}$, lo cual también generó un decremento. Se desarrolló un tercer experimento donde se obtuvo la muestra debajo de una roca, para determinar si la radiación solar influye en la presencia de organismos. En todos los casos, después de la segunda inyección de nutrientes se observa un pico de radioactividad seguido de una rápida disminución del 35% del volumen del gas, se cree que la disminución se debe a la solubilidad del gas en la fase acuosa. El modulo de descenso VL-1, registró en el tercer ciclo un lento incremento de la radioactividad. Se concluyó que el comportamiento en los experimentos se debiera a la oxidación de ciertos materiales con el nutriente.

La radioactividad generada por la degradación de los compuestos orgánicos aumentaba incluso después de 60 soles. En ambos sitios de descenso los resultados fueron similares y consistentes en magnitud. Los resultados mostraron una liberación rápida y después lenta de CO₂ proveniente de la solución radioactiva de nutrientes. Este efecto era completamente inhibido al calentar previamente las muestras a 160 °C por 3 horas, y parcialmente destruido de 40°C a 60 °C, y relativamente estable por calentamientos cortos a 18°C pero también desaparecía completamente si la muestra se almacenaba por periodos largos a 18°C. Este tipo de comportamiento era consistente respecto a una respuesta biológica, aunque se ha sugerido un número limitado de reactantes que pudiesen producir el mismo comportamiento (Levin y Straat, 1977). También se realizó un experimento con una muestra de suelo cubierta por una roca para ver si existían diferencias en suelos no expuestos a la radiación, pero la respuesta inicial fue esencialmente idéntica en cinética y magnitud con las muestras tomadas de la superficie, es decir la radiación ultravioleta no es requisito para obtener una respuesta positiva en el experimento. Notablemente los compuestos eran consumidos como si hubiera vida presente en el suelo marciano. La respuesta parece ser biológica y difícilmente debida a la presencia de alguna reacción de tipo químico.

1.4.3.4. Determinación de material orgánico en Marte

Otra de las metas principales de la misión Vikingo era averiguar la existencia de material orgánico depositado en la superficie del planeta Marte. Si este existe, determinar la naturaleza de las moléculas orgánicas presentes pues pueden ser un indicador del ambiente químico y físicos, en que éstos fueron formados y averiguar si son de origen biótico o abiótico. Se esperó encontrar compuestos relativamente simples debido a las reacciones fotoquímicas de los componentes atmosféricos, la lluvia de meteoritos y la posible presencia de material fósil (Biemann *et al.*, 1976). Para este fin, se utilizó un cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masa por la alta sensibilidad del primero y la especificidad estructural del impacto electrónico del segundo. La adición del pirolizador (u horno), ayudaría a que los compuestos menos volátiles y complejos puedan inyectarse al cromatógrafo formando un sistema acoplado PI-CG-EM, debido al hecho de que se desconoce el tipo de compuestos orgánicos presentes en la superficie marciana, es mucho más factible la volatilización (con o sin degradación) térmica de los materiales

orgánicos presentes en la superficie marciana, que cualquier otro procedimiento en fase acuosa (Biemann *et al.*, 1977).

Se realizaron 4 análisis del suelo marciano: en 3 de ellos se utilizó suelo superficial (0-10 cm) en los sitios de descenso del Vikingo VL-1 (*Chryse Planitia*) y VL-2 (*Utopia Planitia*), el cuarto se realizó con una muestra tomada debajo de una roca (Badger rock) en el sitio de descenso del VL-2, para determinar si existía alguna diferencia de la superficie irradiada de la protegida contra la radiación ultravioleta en cuanto a la cantidad de dióxido del carbono liberado por la muestra al ser sometidas al tratamiento térmico. En estos experimentos, el suelo era sometido a un calentamiento rápido con el propósito de romper moléculas de gran tamaño en pequeños fragmentos para ser analizadas por el sistema PI-CG-MS (Biemann *et al.* 1976; 1977). Quizás el resultado más sorprendente del análisis del suelo marciano fue la ausencia total de carbono orgánico en ambos sitios de descenso, con límites de detección de partes por billón (ppb) para moléculas de más de dos átomos de carbono y partes por millón (ppm) para moléculas más pequeñas. En la región de *Chryse Planitia*, las muestras liberaron de 0.1 a 1.0% de agua cuando se calentaron a 350°C y 500°C, debido a hidratos presentes en los minerales. El calentamiento de las muestras a 200 °C, 350°C y 500°C, provocó la liberación de dióxido de carbono y agua, pero ningún otro compuesto orgánico (Biemann *et al.*, 1976). Una preocupación fue si el instrumento de PI-CG-EM operó correctamente, pues los experimentos biológicos ya habían dado respuestas positivas de actividad biológica. Afortunadamente, existía información experimental que demostró sin lugar a dudas la correcta operación del instrumento. Trazas de solventes orgánicos, los cuales fueron utilizados para la limpieza de los módulos de aterrizaje, fueron detectados en la línea base de los cromatogramas, tales como el cloruro de metilo (15 ppm) y el perfluroéter (1-50 ppb). Estos contaminantes fueron detectados previamente en pruebas de prevuelo y de crucero (Biemann *et al.*, 1977). La detección de contaminantes no deseables demostró que el instrumento de PI-CG-EM funcionaban correctamente. Por consiguiente, la presencia de vida determinada por los experimentos biológicos en el suelo marciano estaba en aparente contradicción con estos resultados. La ausencia de materia orgánica fue usada como el argumento más sólido encontrado para rebatir la existencia de vida actual en la superficie de Marte (Biemann *et al.*, 1976; 1979; Klein 1978,1979).

1.4.4. Interpretación de los resultados de la misión vikingo

Las cámaras con que fueron provistos los módulos de descenso tomaron imágenes de la superficie, las cuales no mostraron la existencia de formas de vida macroscópica, pero revelaron la presencia de conos volcánicos, depresiones de origen volcánico, diques, todos ellos mostraban procesos de fuerte erosión. En la zona *Utopia* (VL-2) las imágenes mostraron cráteres debidos a impactos de asteroides (véase figura 1.11 y 1.12). La tabla 1.7 resume las características físicas del suelo marciano.(Shorthill *et al.*, 1976a; 1976b). También, se determinó que la atmósfera marciana está compuesta por 95.32% de dióxido de carbono (CO_2), 2.7% de nitrógeno (N_2)1.6 % de argón (Ar), 0.13% de oxígeno (O_2) aproximadamente 0.03% de vapor de agua (H_2O), 2.5 ppm de Neón (Ne), 0.3ppm de kriptón (Kr), 0.08 ppm de xenón (Xe) y aproximadamente 0.03 ppm de ozono (O_3) (Owen *et al.*, 1977).

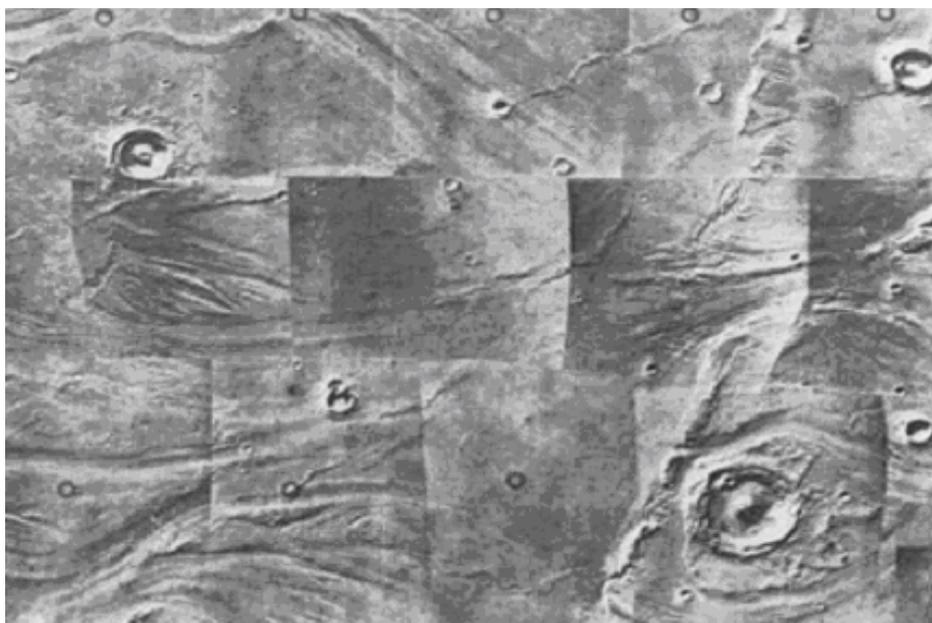


Figura 1.11. Mosaico de 9 fotografías tomadas por el orbitador Vikingo 1 (11 de julio, 1973). En él se muestra los flujos de lava, así como la presencia de cráteres. El sitio se denominó *Lunae Planum*.

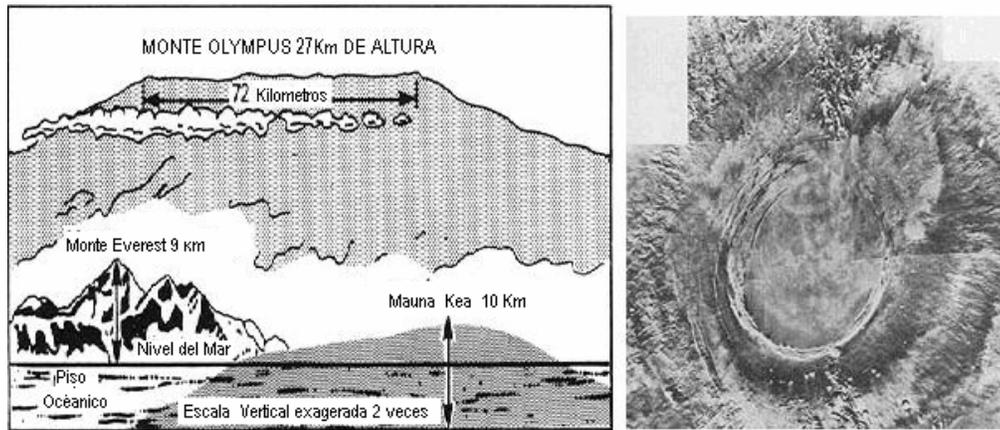


Figura.1.12. A la derecha fotografía del Monte *Olympus* tomada por el orbitador Vikingo el 31 de julio de 1973, a una distancia de 8 000 Km. A la izquierda una representación grafica con respecto a los volcanes más altos existentes en la Tierra. Su altura es de 27 Km y su cráter de ~72 Km.

TABLA 1.7. Propiedades del suelo Marciano, tomando como base los datos obtenidos de la luna.

PROPIEDADES	MARTE (VIKINGO 1)		LUNA	
	Suelos arenosos	Suelos rocosos	Profundidad	
			0 a 0.01 m	0.1 a 3 m
Densidad (g/cm ³)	1 a 1.6	1.8	1.0 a 1.3	1.5 a 2.1
Tamaño de partícula	~10 a 100 m (%)	60	30	30 a 60
	100 a 2000 m (%)	10	30	30 a 35
Angulo de fricción interna (deg)	20° a 40°	40° a 45°	35° a 50°	
Resistencia (dina/cm ² /cm)	3X10 ⁴	6X10 ⁵	3X10 ⁵	
Cohesión (dina/cm ²)		10 ³ a 10 ⁴	10 ⁴	
Adhesión (dina/cm ²)		10 a 10 ²	10 ² a 10 ³	
Coefficiente de fricción		0.55 a 0.65	0.5 a 1.0	

De los experimentos biológicos y químicos se concluye que existen al menos dos mecanismo no biológicos que podrían generar la acumulación de materia orgánica en la superficie de Marte: uno es la importación de material orgánico por la caída de meteoritos, muchos de los cuales sabemos contiene cantidades apreciables de compuestos orgánicos (Biemann et al., 1977). El otro mecanismo es la producción de materia orgánica por la acción de los rayos ultravioleta sobre la superficie marciana en presencia de dióxido de carbono, tal como fue demostrado por el experimento de liberación pirolítica (Horowitz et al., 1976). Por lo tanto la ausencia de materia orgánica sugiere que existe un mecanismo por medio del cual se destruye la materia orgánica en

la superficie de Marte. A pesar de que se realizaron análisis por fluorescencia de rayos X para determinar la composición elemental del suelo en ambos sitios de descenso, no se pudieron realizar medidas directas de los bioelementos (C, H, O y N) en el suelo, debido a que solo podía determinar elementos con número atómico superior al magnesio (Toulmin et al., 1977).

La reactividad química del suelo marciano y la ausencia de materia orgánica, puede ser el resultado de la presencia de uno o más oxidantes presentes en el suelo. La composición química de estos oxidantes no es clara todavía. Basados en el comportamiento de los experimentos de intercambio de gases (Gex) y de liberación de gases marcados (LR), sugieren la existencia de tres oxidantes en la superficie de Marte (Zent y Mckay, 1994; McKay et al., 1998), es decir en los resultados del experimento de intercambio de gases implican la existencia de un fuerte oxidante, térmicamente estable y capaz de romper las moléculas del agua, para dar hidrógeno (H_2) y oxígeno molecular (O_2) (Yen et al., 2000). Se cree que existe un segundo oxidante fuerte, pero éste debe ser térmicamente inestable, para poder explicar los resultados del experimento LR (Zent y Mckay, 1994). Por último, se requiere la presencia de un oxidante débil, como el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Banin y Margulies, 1983), para explicar la lenta oxidación que sufrieron los nutrientes radioactivos y la liberación de CO_2 , en el experimento de liberación de gases marcados (Zent y Mckay, 1994).

Los oxidantes que se han propuesto para el experimento de intercambio de gases (Gex) incluye peróxidos como: KO_2 , ZnO_2 , $\beta\text{-MnO}_2$ y CaO_2 (Ponamperuma et al., 1977; Blackburn et al., 1979; McKay et al., 1998; Yen et al., 2000). Se estima que estos oxidantes deberían estar presentes en concentraciones de 5-25 ppm para explicar los resultados observados. Un posible oxidante para el experimento de liberación de gases marcados es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), cuya reacción sería catalizada por los minerales del suelo (McKay et al., 1998), éste se puede producir en la atmósfera marciana por reacciones fotoquímicas con una tasa de 2×10^9 moléculas $cm^{-2} s^{-1}$ (Yen et al., 2000; Hunten, 1979). La concentración requerida de H_2O_2 para explicar los resultados del experimento de liberación de gases marcados (LR) es de 1 ppm (Levin y Straat, 1981; Bullock et al., 1994). Existen explicaciones alternativas para los experimentos biológicos de las naves Vikingo, que incluyen reacciones químicas debidas

a la presencia de peroxonitríto generado por la acción de rayos ultravioleta en suelos ricos en contenido de nitratos (Mckay *et al.*, 1998). También, se ha sugerido que el oxígeno liberado por el experimento de intercambio de gases (Gex) podría deberse a moléculas de oxígeno físicamente atrapadas en microporos o a la liberación de gases físicamente adsorbidos por el suelo marciano sin la participación de algún tipo de reacción química (Nussinov *et al.*, 1978; Ballou *et al.*, 1978)

1.5. ANALOGOS MARCIANOS

Como preparación de la misión espacial Vikingo fue necesario realizar varias pruebas de los instrumentos en localidades terrestres que pudieran ser ambientes análogos a Marte (Horowitz *et al.*, 1969; Simmond *et al.*, 1969). Entendiéndose como un análogo marciano a un sitio en la Tierra cuyas condiciones ambientales, características geológicas, atributos biológicos o una combinación de éstas se aproxima en alguna forma a aquellas esperadas u observadas en Marte. En la Tierra, el ambiente más análogo a Marte han sido los Valles Secos de la Antártica (Uydess, I.L. y Vishniac W.V, 1976).

Los Valles Secos de la Antártica son considerados un desierto polar, aunque las dunas de arena no sean un rasgo predominante, éstos han permanecido inalterados por miles de años. La precipitación y la temperatura son tan bajas que la nieve al calentarse sublima directamente a vapor de agua, es decir el agua líquida no esta disponible. La temperatura va de aproximadamente -60 °C y en verano alcanza los 24 °C, se ha estimado un rango de 20-60 ciclos de hielo/deshielo por año (Murray *et al.*, 1981). En el verano existen escurrimientos por la fundición del hielo, confinándose en los valles formando lagos y depósitos salinos, a través de largos periodos de tiempo por la ausencia de lixiviación y actividad biológica (Claridge y Campbell, 1968), generando una morfología muy característica. Se cree que estos procesos también podrían haberse llevado acabo en Marte; con lo cual se esperaría encontrar una gran región con una topografía muy similar debida a procesos de erosión mecánica y química, sin embargo el principal modificador del ambiente en Marte son los vientos con velocidades de 150 a 200 Km/h (Murray *et al.*, 1981).

En los Valles secos de la Antártica, el 90% en peso de la superficie es roca, formada por hielo que sufre ablación y subsecuentes derrumbamientos debidos a la acción del viento, generando una topografía particular y similar a aquéllas vistas en ciertas áreas de Marte. Aunque los valles ha sido de gran ayuda para entender los procesos de erosión que se llevan acabo en Marte, aun no se ha logrado entender otros procesos que han operado en el pasado en la superficie del planeta rojo. Sin embargo otras similitudes entre Marte y la Antártica, están dadas por su altitud (aproximadamente 100,000 pies), el bajo campo magnético, la alta velocidad de los vientos y en ambos sitios la atmósfera no es un buen escudo protector contra los rayos ultravioleta del sol, como resultado, el vapor de agua se disocia en átomos de oxígenos e hidrógeno con la extensa participación del ozono, (Uydess, I.L. y Vishniac W.V, 1976; Murray *et al.*, 1981).

Simulaciones de minerales expuestos a la irradiación bajo las condiciones atmosféricas de Marte demostraron que la oxidación es mucho más fuerte en Marte que en cualquier lugar sobre la Tierra, es decir, la alteración química de los minerales expuestos a la radiación sufrida en la superficie de Marte, es responsable de la formación de peróxidos y superóxidos en el suelo, como resultado de esto cualquier material orgánico es rápidamente oxidado a dióxido de carbono gaseoso. Esto fue evidenciado al no descubrir ninguna clase de compuesto orgánico en la superficie marciana por los instrumentos (CG-EM) de los módulos de descenso de la misión Vikingo, posteriormente un módulo similar fue probado en suelos inhóspitos de los Valles secos de la Antártica, con el propósito de esclarecer lo que estaba ocurriendo con la instrumentación enviada a Marte. Las muestras colectadas en la Antártica, fueron sometidas a pirolización bajo las mismas condiciones utilizadas en la misión Vikingo (PI-CG-EM), detectándose una variedad de compuestos orgánicos (véase tabla 1.9); adicionalmente se realizaron determinaciones microbiológicas, detectándose pequeñas cantidades de bacterias ($\sim 6 \times 10^3$ microorganismos/g) y de algas. De estos experimentos se infiere que las determinaciones de material orgánico en los suelos de Marte por medio de la técnica PI-CG-EM, estuvieron limitadas por la existencia de algún polímero que no se degrada térmicamente a 500 °C, no produce compuestos volátiles o bien el material orgánico y/o los microorganismos existen a una mayor profundidad protegidos de la radiación UV; por ultimo que la cantidad de microorganismos y/o material orgánico se encuentra por debajo

de los límites de detección del equipo (Murray *et al.*, 1981; Uydess, I.L. y Vishniac W.V, 1976; Biemann y Lavoie 1979).

Tabla 1.9. Compuestos generados por la pirolisis de suelos de los valles secos de la Antártica, por el equipo Pi-CG-EM del módulo de descenso de la misión Vikingo (Biemann,1977)

CARACTERISTICAS	COMPUESTOS
AROMÁTICOS	Benceno, tolueno naftaleno, xileno, metilnaftaleno, bifenilo
OXIGENADOS	Furano, acetona, metilfurano, metilvinilcetona, fenol, benzofurano, dibenzofurano
NITROGENADOS	Acetonitrilo, propionitrilo, piridina, benzonitrilo, toluennitrilo
AZUFRADOS	Tiofeno, metiltiofeno, benciltiofeno , dióxido de azufre
HIDROCARBUROS	ciclohexano

A pesar de que existen procesos en la superficie de Marte para los cuales no hay ninguna analogía con los que se presentan en la Tierra (Murray *et al.*, 1981) lo descrito anteriormente hicieron de los valles secos al sur de Victoria en la Antártica el mejor análogo de Marte en los 70`, debido a sus bajas temperaturas y su clima seco. Sin embargo en algunas zonas los suelos de la Antártica son ricos en material orgánico, contrario a lo observado en Marte. De ahí la importancia de encontrar zonas con rasgos similares al ambiente marciano, para diseñar nuevas metodologías con la intención de buscar vida fuera de la Tierra.

1.6. SUELOS Y DESIERTOS

La mayor parte de la superficie terrestre esta cubierta por una delgada capa de suelo, la cual puede variar de entre unos cuantos centímetros hasta dos metros, en esos pocos centímetros, el reino animal y vegetal se encuentra con el mineral y establecen con él una relación dinámica. Los primeros químicos definían al suelo como un almacén de nutrientes y los geólogos simplemente como un conjunto de rocas meteorizadas (Thompson y Troeh, 1998). Actualmente se define al suelo como un sistema natural y complejo desarrollado a partir de una mezcla de microorganismos, partículas sólidas

(minerales) y restos de material orgánico, bajo la influencia del clima y del medio biológico, estos elementos conocidos como fases gozan de gran interacción debido a la gran cantidad de reacciones químicas que sufren. El material orgánico, de acuerdo a la *Science Society of America* se define como: la fracción orgánica del suelo que incluye vegetales, animales en descomposición y microorganismos que viven en el suelo; los suelos agrícolas pueden llegar a contener hasta del 5% de material orgánico (Fitz, 1996).

El material originario de los suelos proviene de la meteorización –mecánica (erosión por agua, hielo, viento y/o plantas) y química (hidrólisis, hidratación, oxidación y solución)- de los diferentes tipos de rocas (ígneas, sedimentarias y metamórficas). Otros factores que dominan la formación de suelos son la acción de la gravedad y la variación de la temperatura que actúa sobre las rocas. Las rocas al ser agregados minerales sufren cambios en sus coeficientes de dilatación; los cambios que se producen sobre ellas pueden provocar capas superficiales de masa originaria (fragmentos de la roca), A este proceso se le conoce como exfoliación. También el agua es un modificador importante, al solidificarse acelera el proceso de exfoliación y en forma de lluvia genera los poros del suelo y la desintegración de material rocoso. Los suelos exhiben diferencias verticales identificadas en capas o estratos (llamados horizontes), en cada capa el suelo contiene cantidades apropiadas de aire y agua (Cepeda, 1991).

Así como existen diferentes conceptos de suelos, existen numerosas clasificaciones. Una de las más importantes y mejor conocidas es la de orden de suelos (véase tabla 1.10). La mayoría de los suelos puede incluirse en uno u otro de los 10 ordenes establecidos. Cada orden comprende muchas series diferentes de suelos, que presentan características en común (Thompson y Troeh, 1981). El tipo de suelo de mayor interés para el estudio de análogos marcianos es el de los aridisoles por su bajo contenido de material orgánico.

Tabla 1.10. Descripción general de los órdenes en taxonomía de suelos.

ORDEN	DESCRIPCIÓN
ALFISOLES	Suelos de color claro o medianamente oscuro, con acumulación significativa de arcilla en el horizonte B.
ARIDISOLES	Suelos de regiones áridas. Son de colores claros y la mayor parte de ellos presentan reacción alcalina, son pobres en material orgánico.
ENTISOLES	Suelos muy jóvenes con escasa o nula diferenciación de horizontes
HISTOSOLES	Suelos dominados por materiales orgánicos. Se forman en condiciones húmedas y frías.
INCEPTISOLES	Suelos en fase temprana de desarrollo, no presentan acumulación de arcilla significativa.
MOLLISOLES	Suelos con horizonte A de color oscuro. Se forma en climas templados.
OXISOLES	Suelos muy meteorizados. La mayoría se encuentran en los trópicos y son de muy escasa fertilidad.
ESPODOSOLES	Suelos intensamente lavados de regiones húmedas y frescas. Poseen acidez elevada y escasa fertilidad
ULTISOLES	Suelos intensamente meteorizados formados en regiones cálidas y húmedas bajo vegetación forestal.
VERTISOLES	Suelos ricos en arcilla, en la época de sequía forman grietas de hasta 1cm de profundidad.

El suelo en los aridisoles constituye una capa delgada de apenas unos cuantos centímetros, comúnmente se les conoce como desierto, donde predominan los minerales y el volumen de material orgánico es muy bajo. En geografía física se designa como desierto a una región que recibe poca precipitación, comúnmente formados por arena, terrenos rocosos, formación de dunas, depósitos de minerales, así como escasa vegetación, más del 50% de la superficie del desierto son llanuras. El viento es el principal modificador del paisaje y es un sitio donde los fósiles se encuentran muy bien conservados. Los desiertos son clasificados de acuerdo a la cantidad de precipitación que reciben anualmente, la temperatura, humedad u otros factores, como el potencial de evapotranspiración (pérdida de agua a través de la evaporación atmosférica). Aproximadamente un tercio de la superficie de la Tierra esta constituida por suelos desérticos, es decir en cada uno de los continentes hay grandes extensiones de terreno desértico (véase tabla 1.11). Los desiertos son clasificados, además por su situación geográfica como la altitud, latitud si son polares o costero; por los fenómenos físicos que hacen que predomine un clima árido como los vientos alisos, el efecto "rainshadow" (parteaguas) y el monzón, también aquellas zonas que en la antigüedad fueron desiertos

y que actualmente no lo son se denominan paleodesiertos y por último, los desiertos extraterrestres que existen en otros planetas como lo es Marte, dominado por fuertes vientos formadores de dunas y grandes depósitos de arena. La mayoría de los desiertos dentro de la Tierra se encuentran en la zona de los vientos alisios, en los trópicos muy cerca del Ecuador (véase figura 1.15). Los alisos son vientos secos que disipan las capas de nubes, haciendo que esas zonas reciban una mayor radiación solar. Un ejemplo es el desierto del Sahara al norte de África, el más grande del mundo⁽⁴⁾.

Tabla 1.11. Principales Desiertos del Mundo ⁽⁴⁾

ÁREA GEOGRÁFICA	DESIERTOS
AMERICA	Atacama, Mohave, Gran basin, Sonora, Chihuahua
AFRICA	Libyan, Kalahari, Sahara, Namibia
ASIA-PACIFICO	Gobi, kara-kum, Thar-cholistan, Kyzyl-kum, Kazagistan, Negev, Ubequistan, Tanami, Victoria, Stur, Sandy, Tengger, Xinkiang Uighur, Taklamakan.

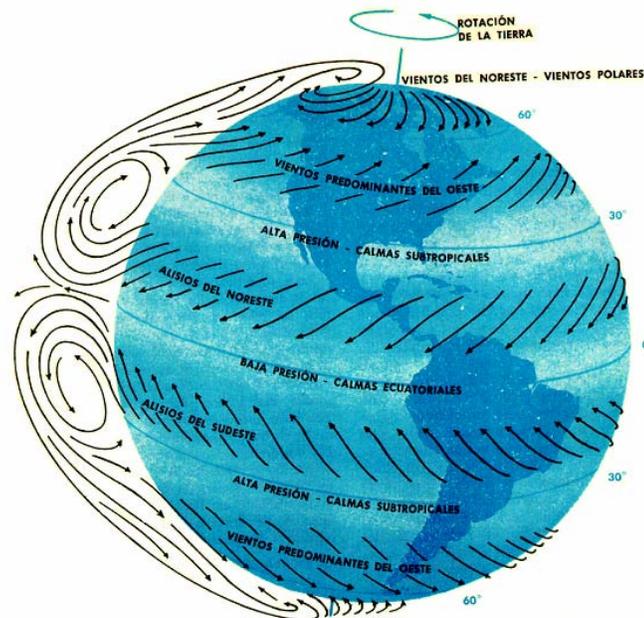


Figura 1.15. Diagrama que muestra la distribución de los vientos alrededor de la tierra, así como las zonas de alta y baja presión. En la zona donde se localiza los vientos alisos predominan el clima desértico (Enciclopedia de las Ciencias, 1987).

⁽⁴⁾ <http://en.wikipedia.org/wiki/deserts>

Por último, otro criterio utilizado para definir un ambiente árido es el índice climático de la aridez, desarrollado por la FAO y la UNESCO (1977), con base a la metodología propuesta por Peveril Meigs (1953), quien clasificó a los desiertos de acuerdo a la cantidad de precipitación pluvial anual en tres categorías:

- a) Zonas semiáridas: Tienen una media de precipitaciones de 200 a 500 mm anuales. Suelen estar situadas en los bordes de los desiertos y abarcan alrededor del 15 % de la superficie del planeta, se les suele conocer como estepas (llanura sin árboles, cubierta de pastizales).
- b) Zonas áridas: Tienen precipitaciones anuales de 25 a 200 mm y abarca el 16% de la superficie de la Tierra.
- c) Zonas hiperáridas: Son aquellos cuyo índice de aridez es menor de 0.05, corresponde a los desiertos extremadamente secos, donde a veces no llueve durante años. Estos abarcan el 4% de la superficie terrestre.

La característica climática que presenta Marte en la actualidad, es un clima desértico con un bajo contenido del material orgánico, determinado así por la misión espacial Vikingo, por lo tanto la búsqueda de ambientes análogos al planeta rojo se reduce a la búsqueda de zonas desérticas y en el mejor de los casos zonas hiperáridas en la Tierra.

Capítulo 2

Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivo principal estudiar el contenido de materia orgánica en suelos de uno de los desiertos más áridos y antiguos del planeta, el Desierto de Atacama al norte de Chile utilizando la técnica de pirólisis-cromatografía de gases y espectrometría de masas (Pi-CG-EM), tal y como se llevó a cabo por el módulo de descenso de la misión espacial Vikingo con suelos de Marte. Esta investigación tiene como finalidad encontrar en la Tierra un ambiente análogo a Marte cuyas características geológicas, atributos químicos y/o biológicos, o una combinación de éstas se aproxime en alguna forma a aquellas observadas en Marte.

Los objetivos específicos de este trabajo son los siguientes:

1. Establecer los pirogramas característicos correspondientes a los compuestos generados por la pirólisis de biomoléculas (aminoácidos, proteínas, ácidos grasos, polisacáridos, etc.), así mismo los generados por la pirólisis de las muestras de suelos de desierto.
2. Estudiar el contenido de material orgánico en la superficie del desierto de Atacama en Chile, por medio de las técnicas acopladas de análisis PI-CG-EM en un gradiente de precipitación Norte-Sur, y delimitar la zona de menor contenido de material orgánico.
3. Realizar un estudio comparativo del contenido de material orgánico con otros ambientes desérticos tales como: el desierto de Mojave, en California y la continuación del Desierto de Atacama en Perú, llamado el desierto de la Joya.

Capítulo 3

Zona de Estudio

3.1. Desierto de Atacama

El Desierto de Atacama en Chile junto con la Antártica son considerados los más secos del mundo, ambos representan un hábitat extremo para la vida. Atacama se extiende por más de 1 200 km entre las latitudes 18° a 30° Sur a lo largo de la costa de Chile y Perú, limitado al oeste por Océano Pacífico y la cordillera de los Andes al este. Dicho Desierto se ha clasificado como **Ea23** dentro de la escala de Meigs (**E** indica que es extremadamente árido, **a** no hay una marcada temporada de precipitación, el **2** indica que las temperaturas promedio durante los meses más fríos oscilan entre los 10° C y 20° C, y el **3** indica que las temperaturas promedio entre los meses más cálidos oscilan entre los 20°C y los 30°C). La temperatura promedio es de 15 °C y es sorprendentemente estable a lo largo del año con una variación de tan solo 2° C (Mckay *et al.*, 1998).

El desierto de Atacama es una zona hiperárida debido a los efectos combinados de un sistema de alta presión en el oeste del Pacífico junto con el efecto secante del flujo frío de las corrientes oceánicas de Humboldt con dirección norte. El efecto barrera debido a la cordillera de la Costa, por el oeste y al este por la cordillera de los Andes, evita el paso de nubes - las altas cordilleras impiden que las masas de aire que vienen del océano entren al interior del continente- (Börges, 1973). El desierto de Atacama también muestra un gradiente de precipitación Norte-Sur causado por las incursiones del viento polar, debido a que a los ~45° latitud sur el espesor de la corteza disminuye hasta 35 km dejando que los vientos del oeste entren al continente cambiando las condiciones del clima, trayendo abundante humedad, también a los 45° latitud sur en el este la corriente de Humboldt, se invierte por un efecto de baja presión denominado corriente de Ferrel que lleva corrientes húmedas al continente generando precipitaciones moderadas (Ernst, 2004). Las partes más áridas se localizan entre los 22° a 26° Sur y los 70° W, donde se forma un

amplio valle entre las montañas costeras del Pacífico (Cordillera de la costa) y la cordillera media (Cordillera de Domeyko); la anchura media del desierto es de 145 Km y su elevación promedio es de 609 m sobre el nivel del mar (Cumbre, 1984, véase Figura 3.1), además, el río Loa lo limita al norte y el río Copiapó al sur (Börge, 1973). El norte del Copiapó recibe humedades por neblinas ocasionales llamadas camanchacas (denominadas así por la gente local) o lluvias esporádicas con una frecuencia de un par por décadas.

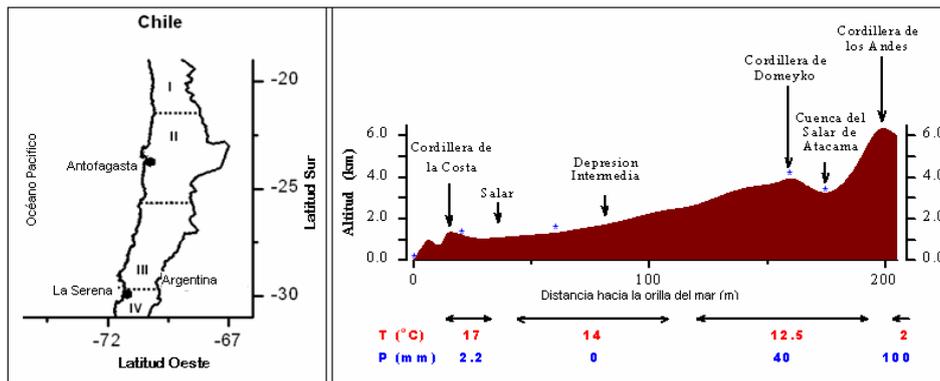


Figura. 3.1. A la izquierda se muestra la ubicación geográfica del Desierto de Atacama entre los 20° y 30° latitud sur, a la derecha se muestra una representación gráfica del altiplano que se forma entre la cordillera de la Costa y la cordillera de Domeyko, a lo largo del cual corre el Desierto de Atacama (~70° latitud oeste).

Algunas estimaciones climáticas sugieren que algunos eventos de lluvia ocurrieron entre 10 000 y 16 000 años, pero desde ese entonces la lluvia no ha penetrado el corazón del desierto (Betancourt *et al.*, 2000). Estudios paleoclimáticos, sugieren que no han ocurrido eventos de lluvia hace unos 325 000 años en el salar de Atacama, pues conserva registros sedimentarios del cenozoico y mesozoico (Bobst *et al.*, 2001; Constantino *et al.*, 2005). McKay y colaboradores realizaron un estudio meteorológico entre 1994-1998 en la zona más árida del desierto de Atacama, demostraron que en cuatro años de estudio solo una noche ocurrió un episodio de lluvia de 2.3 mm, él cual se cree se debió a la condensación de la fuerte neblina o cachamaca, además que el fenómeno del niño no ha logrado modificar las condiciones climáticas en el corazón del desierto (McKay *et al.*, 2003). La evidencia geológica y mineralógica sugiere que la zona más árida del desierto ha permanecido así por más de 10-15 millones de años (Erickse, 1983), convirtiéndose en el desierto más antiguo del mundo.

A finales del siglo XIX se realizaron operaciones extractivas en las minas de Atacama, por la gran abundancia en minerales salinos; el nitrato de sodio fue el más explotado, pues se utilizaba para la fabricación de explosivos y fertilizantes. Se minaron ~3 millones de toneladas métricas durante la primera Guerra Mundial. Sin embargo, la minería del nitrato fue abandonada después del descubrimiento de la síntesis industrial de amoníaco mediante el proceso *Haber*. El origen de los nitratos y sales depositados en el desierto de Atacama se ha debatido desde que Charles Darwin, durante su visita al desierto sugirió que era debida a la fijación bacteriana. Posteriormente se propuso una deposición atmosférica proveniente de las sales del mar por medio de aerosoles y episodios volcánicos (Böhlke *et al.*, 1997). Actualmente se han estudiado tres isótopos de oxígeno (^{16}O , ^{17}O , y ^{18}O) en los nitratos y sulfatos que se han depositado en el desierto para determinar su procedencia. En los resultados obtenidos se encontró una marcada diferencia en la proporción de isótopos involucrados en procesos biológicos y los contenidos en la atmósfera, así la mayoría de los nitratos y otras sales depositadas en el desierto de Atacama parecen conservar la fracción de isótopos contenidos en la atmósfera (Michalsky *et al.*, 2004). Por otro lado, la relación de isótopos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y ^{34}S en ciertos minerales (yeso, anhidrita y calcita), muestran que los sulfatos proviene de la niebla marina que entra en la zona costera y son redistribuidos por la acción eólica (Jason *et al.*, 2003). De éstos últimos estudios se concluyó que en la zona de extrema aridez la alta concentración de nitratos se debe a la lenta depositación de compuestos generados por reacciones fotoquímicas de nitrógeno y oxígeno, que no son consumidas por la vida ni transportadas por el agua, debido a la extrema aridez del desierto. Se ha calculado en 10^7 años el periodo en que se realizaron los depósitos de sales en el Desierto de Atacama y 10^4 años para la región del Valle de Muerte en el desierto de Mojave en California (Böhlke, *et al.*, 1997). Estos resultados contrastan con zonas donde existe una mayor humedad, donde los depósitos de estas sales se deben a la actividad biológica.

3.2. Desierto de Mojave

El Desierto de Mojave comprende los desiertos de Sonora, Chihuahua y la cuenca de Utah, esta ubicado al sureste de California, delimitado por la meseta del Colorado en la parte sur de Nevada, al noreste de Arizona y al suroeste de Utah, ocupando una extensión de más de 40,233.60 km² (véase Figura 3.2). Los suelos que presenta pertenecen a los aridisoles y entisoles, caracterizados por ser alcalinos con bajo contenido en material orgánico (Farouk, 1985). El clima en el desierto de Mojave se caracteriza por una gran variación de la temperatura a lo largo del año, la cual puede alcanzar más de 50 °C en verano y caer bajo cero en el invierno, sus características desérticas se deben principalmente a la orografía y los vientos del verano; los veranos son muy cálidos, secos y acompañados de fuertes vientos. Las precipitaciones se presentan en invierno junto con fuertes heladas y su media anual es de ≤ 12.70 centímetros y su altitud va de 3 352,80 metros a -85.95 metros sobre el nivel del mar. (Hunt, 1996).

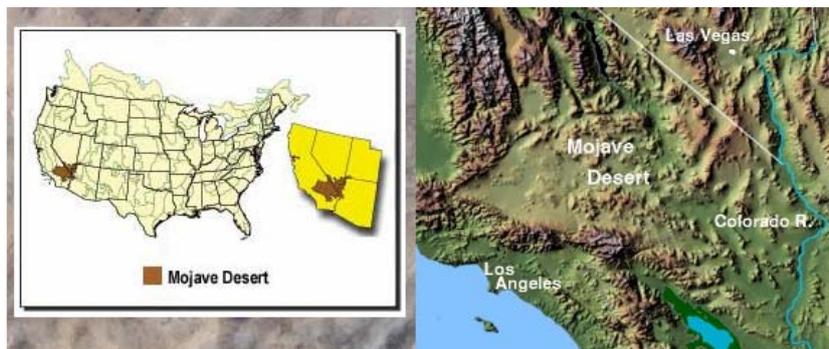


Figura 3.1 A la izquierda muestra el mapa de localización del desierto de Mohave, mientras que la imagen de la derecha muestra un mapa digital con relieve simulando una toma desde el espacio (Hunt, 1996)

El Desierto de Mojave muestra una topografía variada y extrema (dunas, cráteres volcánicos, cañones formados por diluvios), depósitos de sales como Bórax, NaCl, KCl, plata, tungsteno, oro y algunos depósitos de hierro lo que indica que su historia geológica fue larga y compleja. El tipo de suelo que compone este desierto no es permeable, cuando llueve provoca la acumulación de agua y grandes inundaciones. El Valle de la Muerte se encuentra dentro del desierto de Mojave, cuenta con una extensión de aproximadamente 225 km a lo largo de la frontera entre California y Nevada. Es famoso por el calor extremo

y por la cuenca Badwater que es el punto más bajo del hemisferio Occidental (36° 13.961´ N, 116° 46.700´ W) el cual se encuentra a 86 m por debajo del nivel del mar. Datos geológicos indican que durante el pleistoceno tardío todo el valle se encontraba inundado (Hunt, 1996). El Desierto de Mojave es la región de mayor aridez de los desiertos de Norteamérica por lo tanto aquí se probó la técnica de PI-CG-EM antes de ser propuesta para la misión espacial Vikingo.

3.3 Desierto de la Joya

El desierto de la Joya en Perú, es considerado una extensión del Desierto de Atacama, se ubica en las provincias de Arequipa e Islay del departamento de Arequipa, las cuales están comprendidas entre 70° 30´ a 72° 30´ longitud Oeste y 16° 00´ a 17° 00´ latitud sur, colinda con el Océano Pacífico hacia el sureste. Su extensión total es de 3, 000 km². La aridez de la región ha determinado que los centros demográficos se encuentren dispersos en el área, generalmente estos centros se encuentran localizados en los lugares donde existen los mínimos recursos para su desarrollo y supervivencia. La joya al igual que el desierto de Atacama se encuentra aislada de la humedad costera por la Cordillera de la Costa, la cual es una cadena de cerros orientados en dirección Sureste-Noreste, paralela al litoral, esta tiene un ancho de 20 km y su mayor elevación es de 1,667 m en el cerro la Huata. La joya se desarrolla entre el flanco oriental de la Cordillera de la Costa y las estribaciones Andinas, al igual que en Atacama éstas forman una barrera contra la humedad del Atlántico, su altitud se encuentra de 1,000 a 1,600 m sobre el nivel del mar; tiene en promedio un ancho de 40 Km. El desierto de la Joya se caracteriza por tener extensas pampas (planicies) que ascienden muy suavemente hacia el Noreste (García M.W, 1968). La temperatura promedio anual es de 20°C, pero ésta puede variar con un máximo de 24°C y mínimo de 5°C⁽⁶⁾. En general este territorio es desértico y sin vegetación. Estudios estratigráficos muestran que las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas en la Joya datan desde el precámbrico hasta el cuaternario reciente (García M.W, 1968).

⁽⁶⁾ <http://www.dasatariq.com/depArequipa.html>

Capítulo 4

Métodos

4.1. Colecta de muestras

Las muestras de suelos se colectaron entre 0 y 10 cm de profundidad con el fin de tener el suelo que ésta expuesto a la radiación ultravioleta en un área de 2 m², para tener una mayor representatividad de la zona por cada punto de muestreo. Las muestras fueron colectadas con pequeñas palas de polipropileno estériles y almacenadas en bolsas de polietileno estériles, éstas fueron transportadas inmediatamente a México para hacer la determinación de materia orgánica por medio de las técnicas acopladas de análisis pirolisis-cromatografía de gases – espectrometría de masas (PI-CG-EM). Se utilizó como base el protocolo seguido por la sonda espacial Vikingo con algunas modificaciones. Se seleccionó como zona de estudio al Desierto de Atacama en Chile debido a que representa un hábitat extremo para la vida, por su antigüedad y sus condiciones de extrema aridez, representa un formidable análogo de las condiciones que presenta el planeta Marte (se colectaron las muestras de la parte más árida entre los 24° a los 28° latitud Sur a lo largo de los 70° W, véase Figura 4.1), así mismo se utilizaron muestras de sitios comparativos del desierto de la Joya, en Perú y el desierto de Mojave, en California. El Anexo A muestra las coordenadas de las muestras colectadas en los distintos desiertos.

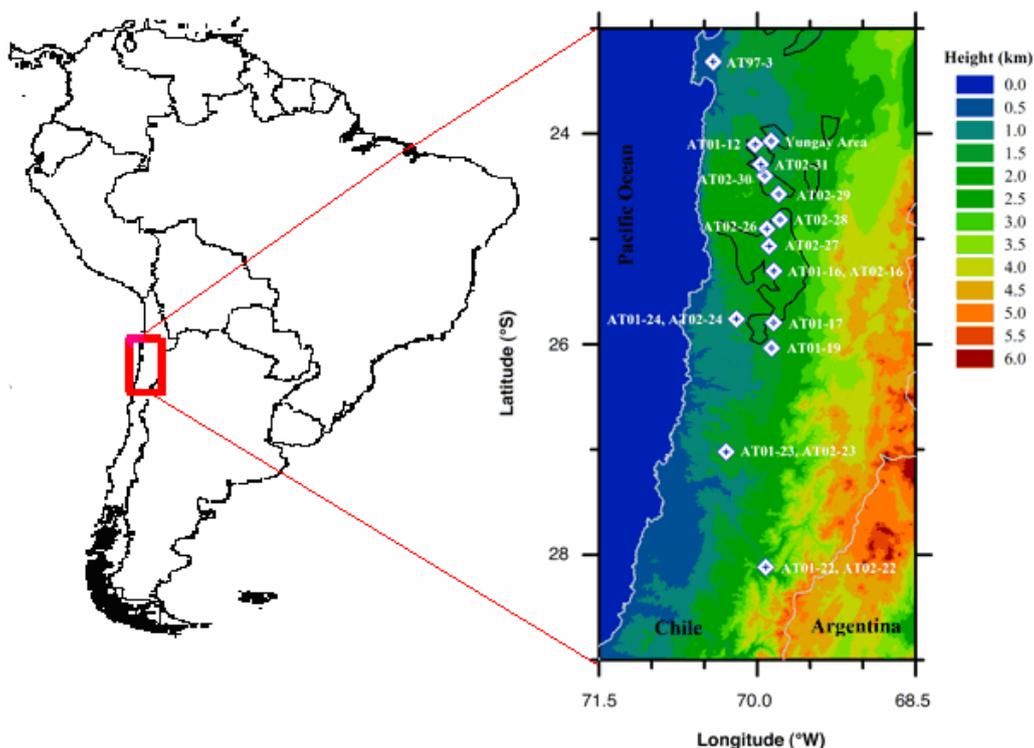


Figura 4.1. Se muestra el mapa de Sudamérica y enmarcado en rojo la zona de estudio entre los 20° y 30° Sur y a la derecha el mapa digital del desierto de Atacama en el norte de Chile, muestra la zona minera de explotación de nitratos (delimitada por la línea negra), así mismos los sitios muestreados en el área de Yungay: AT01-03, AT02-03A a AT02-03E, y AT03-33 a AT03-39

4.2. Sistema Acoplado de Análisis PI-GC-MS

Las muestras fueron liofilizadas y posteriormente molidas finamente en un mortero de ágata. Para cada análisis se tomó una porción de ~40 mg, la cual se colocó en un tubo capilar de cuarzo que fue taponado con lana de cuarzo. Se prepararon tubos sin muestra de suelo los cuales sirvieron como blancos. Cada tubo fue montado en una bobina de platino dentro de una cámara, que en conjunto se denomina pirolizador, (Pyroprobe 2000 de CDS Analytical, Inc). La cámara fue purgada 3 veces por un flujo de Helio (99.9999%) a 60 PSI por 3 min. El suelo fue introducido en el tubo de cuarzo y se sometió a un programa de pirólisis el cual se mantiene a 200 °C por 10 s, seguido de una rampa de temperatura de 10 °C/ms hasta 750 °C, donde permanece por 60 s. Los gases y/o compuestos volátiles producidos por la pirólisis del suelo son inyectados 60s después de la pirólisis en el puerto de inyección de un cromatógrafo de gases.

El cromatógrafo de gases (Hewlett Packard serie 5890) consta de un sistema de inyección split (250°), el cual está unido al pirolizador por medio de una interfase (250°C). Se utilizó una columna capilar del tipo PoraPLOT Q de sílice fundida de 25 metros de longitud por 0.32 mm de diámetro interno y un grosor de película de 5µm de un copolímero de estirenodivinilbenceno. La separación se realizó mediante un programa de temperatura establecido como sigue: isoterma a 60 °C por 2 minutos, una rampa de 10 °C por minuto hasta 240 °C hasta completar un tiempo de análisis de 30 min. Se utilizó como gas acarreador helio, debido a que presenta una alta pureza, es inerte, tiene una baja viscosidad, bajo peso molecular, bajo coeficiente de difusión y sobre todo un alto potencial de ionización (de la Rosa, 2001), el flujo del helio fue de 2 ml por minuto. El cromatógrafo de gases está conectado a dos detectores independientes por medio de interfaces que se calientan a 250°C, éstos son un espectrómetro de masas y un espectrofotómetro de infrarrojo. El equipo siempre utiliza el detector de masas para la identificación, pero tiene la opción de utilizar simultáneamente ambos detectores.

El espectrómetro de masas es de tipo cuadrupolo (Hewlett Packard 5989B) operado en el modo impacto electrónico a 70eV, con un intervalo espectral de 10 a 200 m/z y una resolución de 1 uma. La identificación de los compuestos se realiza en modo de barrido de masas (SCAN) a partir de la comparación de los espectros de masas obtenida contra los espectros contenidos en la biblioteca electrónica del National Institute of Standards and Technology (Wiley 138), comparando los patrones de fragmentación. Además, se verificó por medio de los mecanismos de fragmentación que la estructura propuesta pueda producir los iones mayoritarios (m/z) que producen señal en el espectro de masas del compuesto en cuestión. Para mejorar la sensibilidad del equipo en el análisis de compuestos aromáticos como el benceno se utilizó también un método selectivo de iones (SIM) en el cual se monitoreó el ion 78. La figura 4.2 muestra una fotografía del sistema de análisis.



Figura 4.2 A) muestra el sistema de acoplado de análisis donde: PI= pirolizador CG =Cromatógrafo de Gases, IR= espectrofotómetro de infrarrojo; EM=espectrómetro de masas, B) Es una fotografía ampliada del sistema de pirólisis, el controlador, cámara y sistema de inyección. La figura B muestra un acercamiento de la probeta de pirólisis.

4.3. Experimentos realizados

1. Se pirolizaron algunas muestras de suelo a diferentes temperaturas: 200, 350°C, 500° y 750° para conocer la influencia que tiene la temperatura en la degradación térmica de la materia orgánica presente en dicho suelo.
2. Se pirolizaron compuestos de importancia biológica para construir una nueva biblioteca de los fragmentos característicos generados a las nuevas condiciones de pirólisis (750°C). Las biomoléculas que se utilizaron fueron: D- alanina, ácido 9-octadecanoico, metil ester; ácido laúrico, ácido esteárico, polisacáridos de peso molecular 38×10^4 (cuyo monómero es la maltotriosa), todos ellos estándares (Poliscience y Polymer inc. Laboratorios distribuidos por Hewlett packard), así como grenetina y masa bacteriana de bacterias extraídas de los suelos de Atacama.

3. Así mismo se pirolizaron muestras del desierto de Mohave, California y la Joya, Perú para hacer una comparación con los resultados generados por el desierto de Atacama.
4. Finalmente se realizó la pirólisis de compuestos inorgánicos, tales como: óxido cúprico y cuproso, sulfatos, persulfato y carbonatos; para determinar si dan algún tipo de respuesta en el equipo que podrían tener los compuestos orgánicos.

Debido a que no existe ningún trabajo previo sobre los compuestos y/o el material orgánico depositado en los suelos del desierto de Atacama, es decir se desconoce completamente que tipos de compuestos hay y sobre todo cuales serán los productos de la degradación térmica, se utilizó una curva de calibración de carbono para realizar las estimaciones y tener una referencia en cuanto al contenido de carbono presente en los compuestos. La curva de calibración se construyó inyectando en el cromatógrafo diluciones de dióxido de carbono a diferentes presiones, desde 1000 hasta 400 mbar, e nitrógeno, bajo la consideración que los compuestos generados de la pirólisis tienen la misma respuesta cromatográfica. Se utilizó la ecuación de los gases ideales (ec. 4.1), para determinar cuantos moles de CO₂ se inyectan y obtener los valores en miligramos de carbono, esta cantidad se relaciona con el área del pico de CO₂, con lo cual se construyó la curva de calibración, las inyecciones se realizaron por triplicado para poder realizar un análisis estadístico confiable (véase figura 4.3).

$$n_x = \frac{PV}{RT} \dots\dots\dots(ec.4.1)$$

En donde :

P= Presión parcial del componente X en mbar, en este caso CO₂

V = Volumen del reactor utilizado

R= 83.140115 mbar x L x mol⁻¹ x K⁻¹

T= temperatura a la cual se realiza el experimento (°Kelvin)

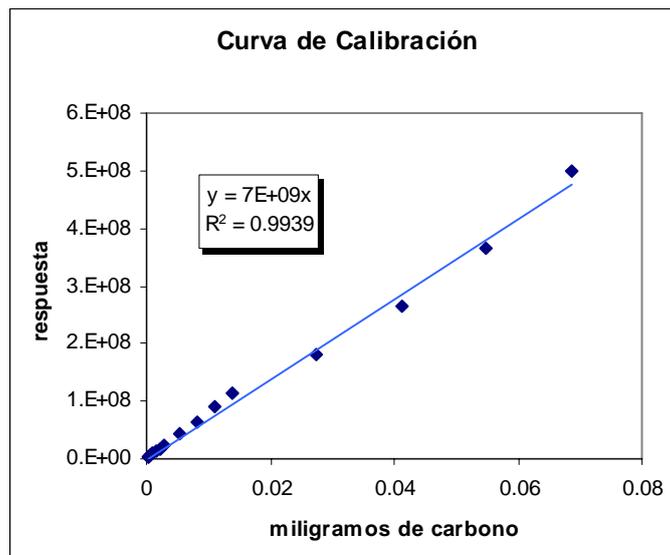


Figura 4.3. Gráfica de la regresión lineal para la curva de calibración utilizadas en la estimación de la concentración de material orgánico en las muestras de suelo sometidas a pirólisis.

4.3. Análisis cuantitativo.

Determinación de Peróxidos

Se utilizó un Colorímetro DC1600 instrumento aceptado por National Primary Drinking Water (NPDWR). Es un fotocolorímetro de filtro de multi-longitud de onda, con un rango de lectura de 0-100% T con una resolución de $\pm 1\%T$, con las siguientes longitudes de onda: 1 (420nm), 2 (460nm), 3 (510nm), 4 (530nm), 5 (570nm), 6 (605nm); el cual cuenta con una lámpara de filamento de tungsteno con un error de $\pm 0.5\%T$. Para realizar la determinación primeramente se realizó una extracción con el siguiente procedimiento: Se pesaron 15g de muestra, se le adicionó 5 ml de solución ácida para extracción (ácido acético 2%, cloruro de amonio 17% y 75 ml de agua desionizada, se tapó y sonicó por 15 minutos, se filtró; la solución se neutralizó por medio de hidróxido de sodio al 15%, el cual se agregó gota a gota con agitación vigorosa, hasta que las tiras de Bromotimol tornaron de amarillo a verde –azul, por último, se guardó el filtrado para realizar la determinación de peróxidos

Para realizar la determinación de peróxidos, se construyó una curva de calibración midiendo la variación de la absorbancia a 592 nm y pH 4 de la oxidación del leuco cristal violeta con peróxido de hidrogeno (H_2O_2) en presencia de la enzima peroxidasa, tomando disoluciones con diferentes concentraciones de H_2O_2 . Para la preparación de las disoluciones se utilizó una solución Stock (88.2 micromolar) de peróxido de hidrógeno. Para ello se tomó un 1 ml de solución de peróxido al 3% y se aforo a 1000 ml, posteriormente se tomó 100 ml y se aforaron a 1000 ml, con las cuales se generó la curva de calibración (Zhang y Wong, 1994). El procedimiento que se realizó para la determinación del H_2O_2 en las muestras fue: a 40 mL del filtrado se le adicionó 4 ml de Buffer pH=4.1 1M, 0.5 ml de cristal violeta y 4 gotas de la enzima, se agitó y se esperó 5 minutos para el desarrolló de color, la concentración se puede determinar con ayuda de la curva de calibración y en la posición 6 del espectrómetro (ver figura 4.4).

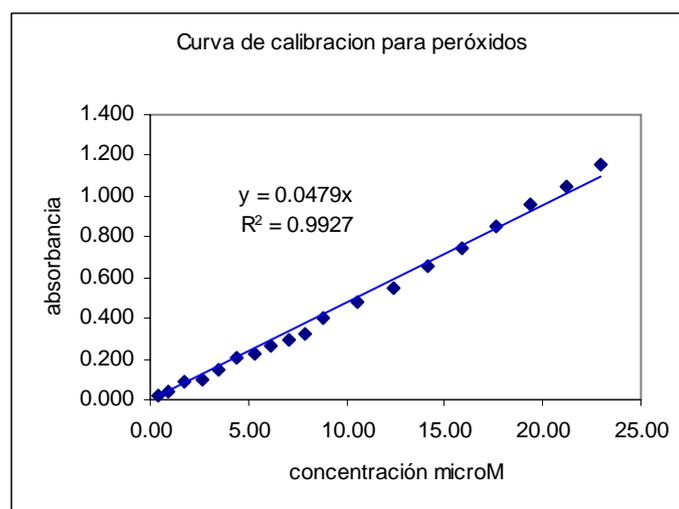


Figura.4.4. Curva de calibración utilizada para la determinación de peróxidos en los extractos de suelo de desiertos.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1. Delimitación de la zona de estudio

En octubre del 2001 se realizó la primera expedición al desierto de Atacama, En esa ocasión se colectaron muestras entre los 23° y 28° latitud Sur (~70° W). la determinación de la materia orgánica en las muestras se llevó a cabo por la técnica PI-CG-EM, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 4. Al observar los pirogramas y los espectros de masas de las muestras de suelo se observó que en la zona correspondiente a la mayor humedad (28.11°S, 69.92°W) se generaron una gran variedad de compuestos, tales como: alcanos, alquenos, dienos y aromáticos (véase figura 5.1). Mientras que al avanzar a la zona de mayor aridez, sólo dos compuestos se generaron por la degradación térmica del material, estos fueron benceno y ácido fórmico, por lo que se tomó la respuesta en el sistema de análisis de estos dos compuestos para seguir la tendencia de la materia orgánica respecto del gradiente de humedad Norte-Sur.

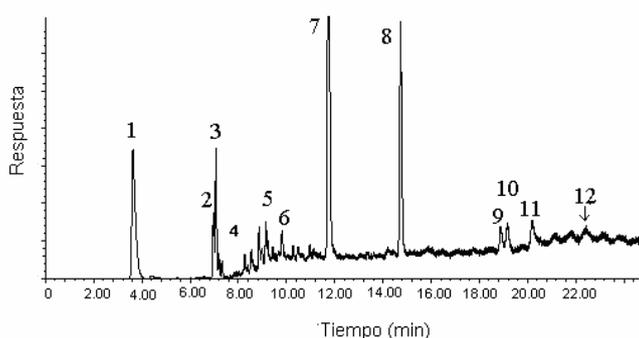


Figura 5.1. De lado izquierdo se muestra una fotografía de la zona de mayor humedad. Del lado derecho se muestra un cromatograma típico correspondiente a la pirólisis del suelo de esta localidad. Los números indican los compuestos generados durante la pirólisis e identificados. Los compuestos identificados son, Picos: 1= ácido Fórmico; 2= 2-Buteno; 3= 1,2-Butadieno; 4= Propenenitrilo; 5= 1,3-Pentadieno; 6=2-Metilfurano; 7= Benceno; 8= Metilbenceno; 9= Etilbenceno; 10= 1, 2-dimetilbenceno; 11= Estireno; 12= Bencenonitrile

Al graficar la variación del benceno en función del gradiente de precipitación Norte-Sur (latitud Sur), se observó que el comportamiento no sigue una tendencia lineal (véase figura 5.2 A). En la región de mayor hiperaridez tenemos niveles bajos de benceno y éste aumenta gradualmente hasta alcanzar valores altos en la zona más húmeda. De igual forma, se construyó una gráfica para el ácido fórmico (véase figura 5.2 B), en este caso se observa que en la zona de mayor aridez se obtienen valores altos y disminuye rápidamente al moverse hacia el sur, sorprendentemente después su concentración vuelve a aumentar en la zona menos árida. A las gráficas de la figura 5.2 no se les aplicó ningún modelo de regresión ya que la intención era solamente obtener una idea general del comportamiento de la materia orgánica de los suelos del Desierto de Atacama para delimitar la zona de estudio.

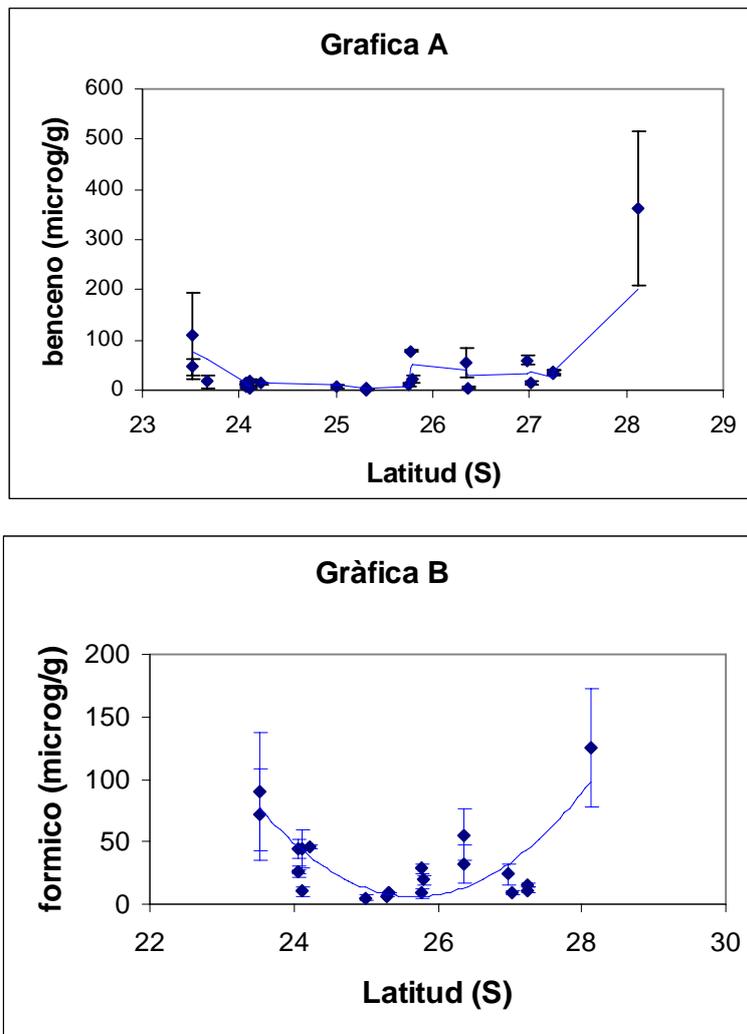


Figura. 5.2. Variación de la concentración de carbono en forma de benceno (gráfica A) y ácido fórmico (gráfica B) con respecto a la latitud Sur.

Se repitió la prueba de PI-CG-EM para las muestras estudiadas previamente, pero se modificó el modo de operación del espectrómetro de masas a modo de ión selectivo (SIM) para monitorear compuestos aromáticos, en especial el benceno (78 m/z) ya que fue el más abundante producido en la pirólisis, con esta modificación podemos aumentar notablemente la sensibilidad del equipo. El comportamiento para el benceno con éste método es esencialmente similar al obtenido por el método de barrido (SCAN) (véase figuras 5.2 y 5.3). Observamos que concentración de benceno baja en la región hiperárida (24° - 23°S) y al movernos en el gradiente de humedad hacia el sur, su concentración disminuye a un mínimo entre los 24° a 25°S y posteriormente aumenta significativamente después de los 26°S. Con este estudio se pudo determinar que la zona de mayor interés debido a los bajos niveles de material orgánico se encuentra entre los 23° - 24° S, por lo que en expediciones futuras al desierto, debemos concentrarnos en estudiar esta región, la cual ha sido identificada como la zona de mayor hiperaridez (Navarro-González *et al.*, 2003). Además, creemos que la variación en el contenido de benceno en el suelo nos dará información sobre la presencia de vida en esta región.

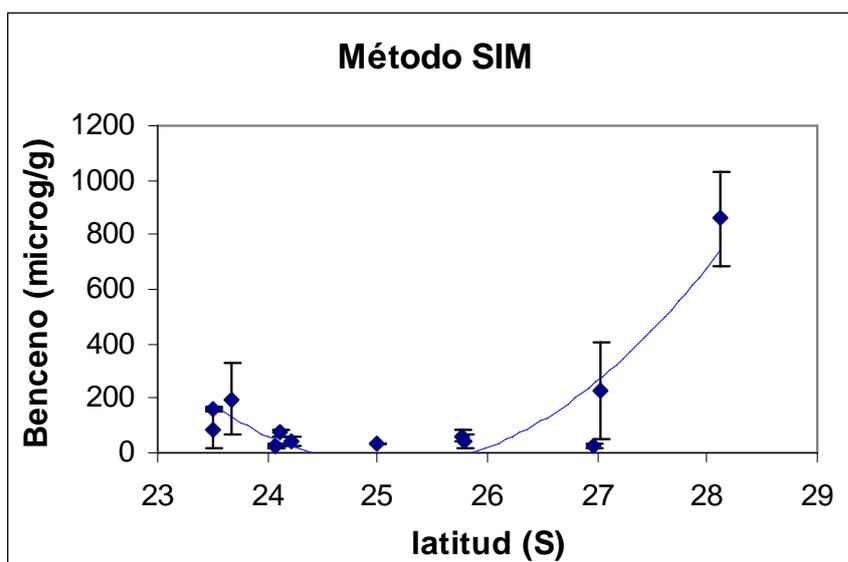


Fig.5.3. Seguimiento de la concentración de benceno con respecto de la latitud sur, por medio de PI-CG-EM, en modo SIM del espectrómetro de masas (78).

5.2. Influencia de la temperatura en las condiciones de pirólisis.

Uno de los cuestionamientos que se generaron después de intensos debates sobre los resultados de la misión espacial Vikingo fueron que tal vez en los suelos de Marte existan moléculas orgánicas formando complejos polímeros que a 500°C no se habían podido degradar, por lo que no fueron detectados por el equipo de PI-CG-EM de la sonda espacial. Así, nosotros realizamos pruebas variando la temperatura de pirólisis (200°C, 350°C, 500°C y 750°C), para observar la influencia que tiene ésta en la producción de compuestos volátiles. Éste experimento se realizó con las muestra AT-01-12 (24° 6' 5.9" S, 70° 1' 5.9").

Los productos que se generaron de la pirolización de la muestra AT-01-12 fueron ácido fórmico, dióxido de azufre y benceno a los 200°C (véase figura 5.4). No existe una marcada diferencia en cuanto al patrón de pirólisis entre 350° y 500°C, y tampoco existe una variación notable en la concentración de los compuestos liberados (véase la gráfica de la figura 5.4). Por otro lado la pirólisis a 750°C si genera un cambio radical en cuanto al número y concentración de los compuestos liberados, principalmente alquenos y compuestos aromáticos. Los minerales presentes en los suelos de Atacama actúan de manera refractaria protegiendo al material orgánico contenido en ellos, por lo que es necesario incrementar la temperatura a más de 500°C para poder degradar el material orgánico, como puede observarse en la figura 5.4 el cromatograma a 750° generó un número mayor de compuestos y en mayor abundancia que a 500° como se ve en la grafica (Figura 5.5).

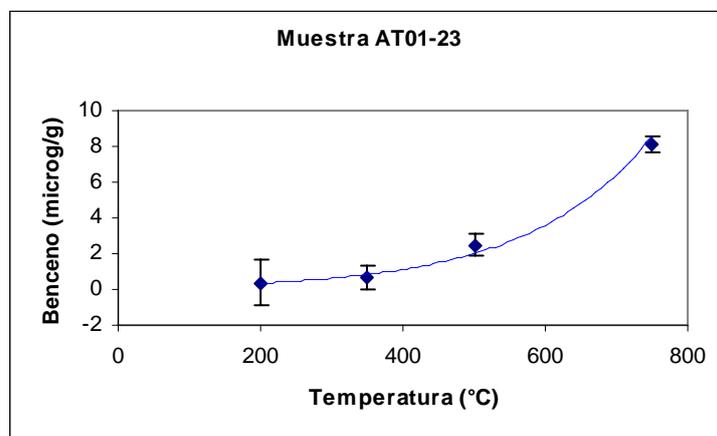


Figura 5.4 Gráfica correspondiente a la variación de temperatura de la muestra AT-01-12.

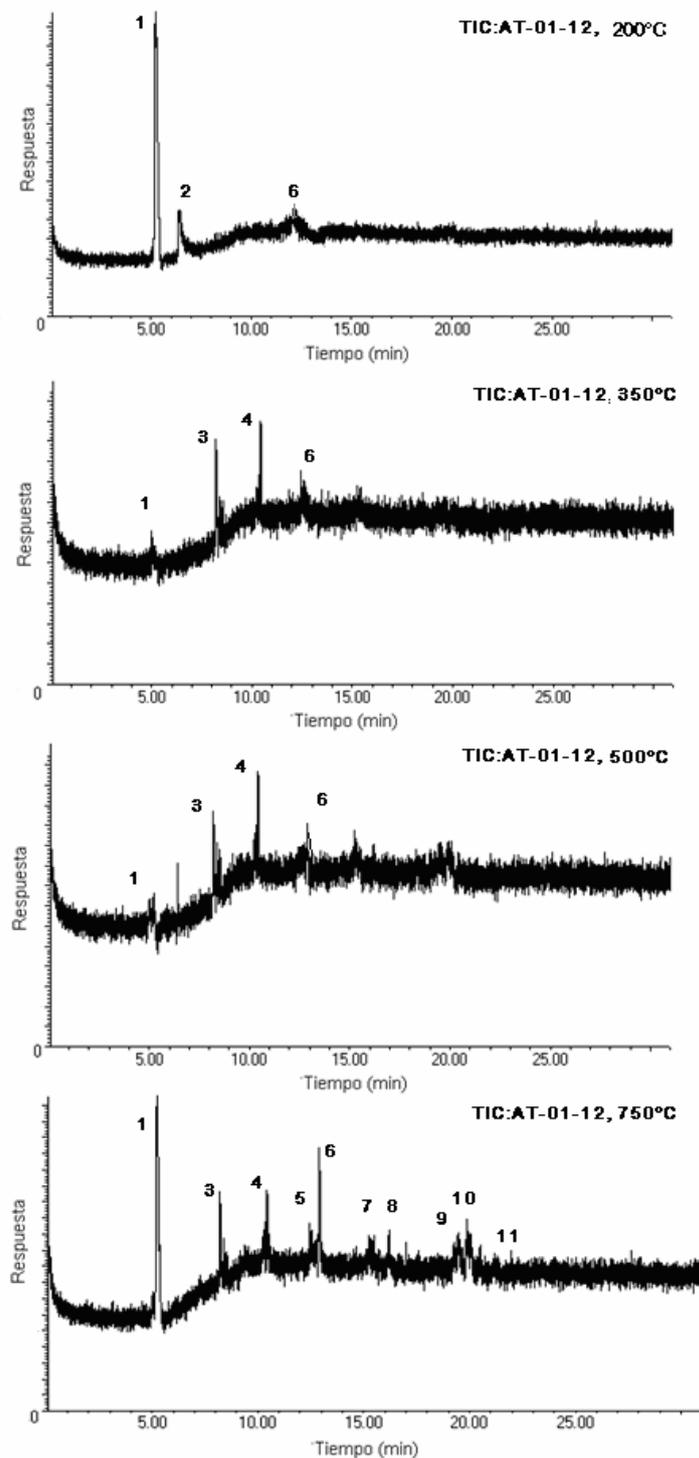


Figura.5.5 Pirogramas de la muestra AT-01-12 perteneciente al suelo del desierto de Atacama, pesando ~50 mg de suelo. Los compuestos identificados son: Picos 1=ácido fórmico, 2= Dióxido de azufre, 3= 2-Buteno, 4= 1,3-pentandieno, 5=3-metil-2-penteno, 6=Benceno, 7=Metil-benceno, 8=Etil-benceno, 9=1,2-dimetil-benceno, 10=Estireno, 11=Bencenitrilo

Comparando nuestros resultados con los experimentos llevados a cabo por los módulos de descenso de la misión Vikingo para detectar materia orgánica, podemos decir que quizás los suelos marcianos son refractarios al igual que los de Atacama, y que los compuestos presentes en éstos, también son sales orgánicas las cuales no fueron detectadas debido a que la temperatura máxima utilizada fue de 500°C, es decir que a esa temperatura los compuestos orgánicos son poco degradados. Es claro que la temperatura de pirolización es importante para la generación de los productos de degradación térmica del material orgánico depositado en los suelos. Creemos que la pirolización a 750°C es óptima para hacer las determinaciones de material orgánico para las muestras de los suelos del desierto de Atacama en Chile, la joya en Perú y Mojave en California, y quizás en un futuro en Marte nuevamente.

5.3. Degradación térmica de Biomoléculas

En 1969, Simmonds y sus colaboradores crearon una biblioteca de los fragmentos representativos de los compuestos orgánicos de mayor importancia biológica como aminoácidos, proteínas, ácidos grasos, hidrocarburos de cadena larga, así como bacterias. Desafortunadamente esta biblioteca fue construida con los fragmentos producidos por pirólisis a 500°C, lo cual no es comparable con el estudio que se está llevando a cabo en este trabajo. Por tal motivo, nos dimos a la tarea de realizar nuestra propia biblioteca de fragmentos característicos para la pirolización de biomoléculas a 750° C. Para esto, utilizamos las siguientes biomoléculas, D-alanina como representante de aminoácidos; n-hexadecano, representativo de hidrocarburos de cadena larga; como representativos de lípidos se utilizó un ester metílico (ácido 9-octadecanoico, metil ester) y dos tipos de ácidos grasos de 12 y 18 carbonos (ácido láurico y el ácido esteárico); como compuesto representativo de carbohidratos utilizamos un polisacárido de peso molecular 38×10^4 , cuya unidad monomérica es la maltotriosa, los compuestos antes mencionados son estándares grado analítico, por último se utilizó gnetina natural como representante de proteínas. El Dr. Fred Rayner de la Universidad de Luisiana, quien trabaja con la parte microbiológica de este proyecto, nos proporcionó un extracto de cultivo bacteriano de muestras del desierto de Atacama.

Cabe destacar que las biomoléculas y el extracto bacteriano no fueron pirolizados directamente, debido que a 750°C se degradan totalmente, por lo que se utilizó una matriz mineral, para tal caso utilizamos el suelo de la muestra AT-01-03, perteneciente a la zona más árida y con menor contenido de materia orgánica. La matriz (suelo) se pulverizó y fue calcinado a 400°C por 24 horas, después se utilizó para preparar mezclas con cada uno de los componentes antes mencionados. Por último, se pirolizó cada una de las mezclas para determinar los fragmentos característicos de cada familia de biomoléculas; además se pirolizaron muestras del suelo calcinado, las cuales se utilizaron como blanco. Cada muestra se pirolizó por triplicado.

El aminoácido D-alanina ($C_3H_7NO_2$) se diluyó en una proporción 0.090mg/36.5 mg de suelo, de los cuales se tomaron ~50 mg para ser pirolizado a 750°C. A pesar de ser el más pequeño de los aminoácidos generó un gran número de compuestos debido a los rearrreglos sufridos por el tratamiento térmico. Dentro de los compuestos generados por la pirólisis encontramos compuestos heteroatómicos de oxígeno y nitrógeno tales como el ácido fórmico, etanol, 2-propenenitrilo, 1-propenenitrilo, 4-metilpiridina y piridina, también, se formaron alquenos como el buteno, 1,3-butadieno y 1,3-pentadieno. Además fue sorprendente la formación y gran abundancia con que se genera el benceno (pico 8, véase figura 5.6).

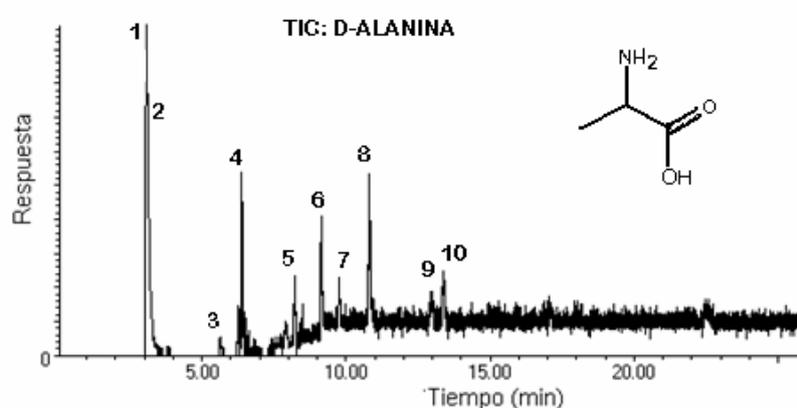


Figura.5.6 Pirograma del aminoácido D-alanina. Los compuestos identificados son: Picos 1=ácido fórmico, 2= Etanol, 3= Buteno, 4= 1,3-butadieno, 5=2-propenenitrilo, 6=propenenitrilo, 7=1,3-pentadieno, 8=Benceno, 9= Piridina, 10=4-metilpiridina

Para la pirólisis del n-hexadecano ($C_{16}H_{34}$) a $750^{\circ}C$, se utilizó una mezcla con la siguiente proporción 0.5 mg/21.9 mg de suelo, se pesaron ~50 mg en cada análisis. Los productos generados fueron en su mayoría alquenos como 2-buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno. Sólo se formaron dos dienos de 4 y 5 carbonos (1,3-Butadieno y 1,3-pentadieno), un compuesto alifático ramificado (metil-hexano) y un compuesto cíclico (1-metil, 2-penten ciclo propano). La pirólisis a $750^{\circ}C$ también generó compuestos aromáticos sustituidos tales como: Etil-benceno, 1,3-dimetilbenceno y estireno. Esto quiere decir que si las muestras de suelo solo contuvieran hidrocarburos lineales la mayor parte de los compuestos generados serían compuestos mono- y poli- insaturados, cíclicos y aromáticos (véase figura 5.7).

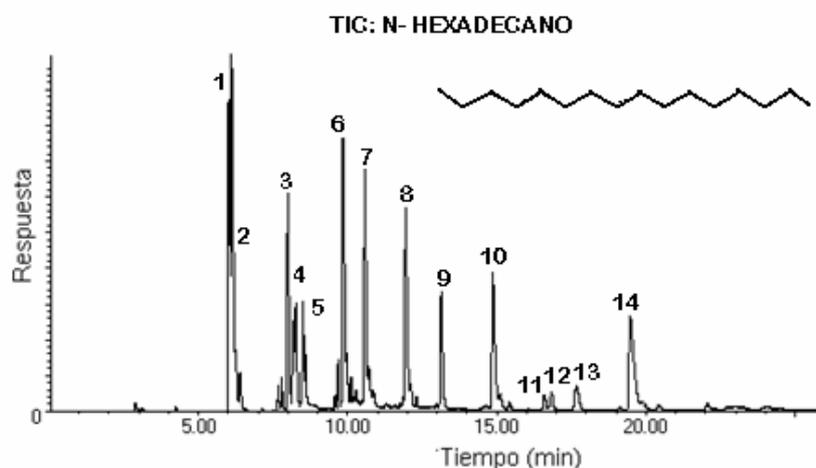


Figura.5.7. Pirograma del n-hexadecano. Los compuestos identificados son: Picos 1=2-Buteno , 2=1,3-Butadieno, 3= Penteno, 4=1,3Ciclopentadieno, 5=1,3-pentadieno, 6=Hexano, 7= Benceno , 8=Hepteno, 9=Metil-hexano, 10=Octeno, 11=Etil-benceno, 12=1,3-dimetilbenceno, 13= Estireno y 14=1-metil,2-pentanociclopropano,

El ácido 9-octadecanoico, metil éster ($C_{19}H_{36}O_2$) se preparó en una proporción 0.03 mg/19 mg de suelo, pesando ~50 mg de suelo. La pirólisis a $750^{\circ}C$, generó dos compuestos con oxígeno, el ácido fórmico y el ácido metilester,2-propenoico, este último indica una degradación parcial del compuesto. A diferencia de los n-alquenos que generaron los hidrocarburos de cadena larga, la doble ligadura aparece en el segundo y tercer carbono (2-penteno, 3-hepteno), con excepción del buteno. Se formaron 3 dienos (1,3-butadieno, 1-metil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno 2,4-hexadieno). Y compuestos aromáticos sustituidos (metilbenceno, etilbenceno y estireno). La pirólisis del éster produjo alcanos de

más 8 carbonos (octano, ciclooctano, 1-octil-ciclopropano), lo cual indica que el doble enlace es fácil de atacar vía radicales libres, podríamos esperar una mayor abundancia del alcanos de 8 carbonos, pero tal como lo muestra el cromatograma (pico 16) es uno de los compuestos que se generan en menor proporción (véase figura 5.8).

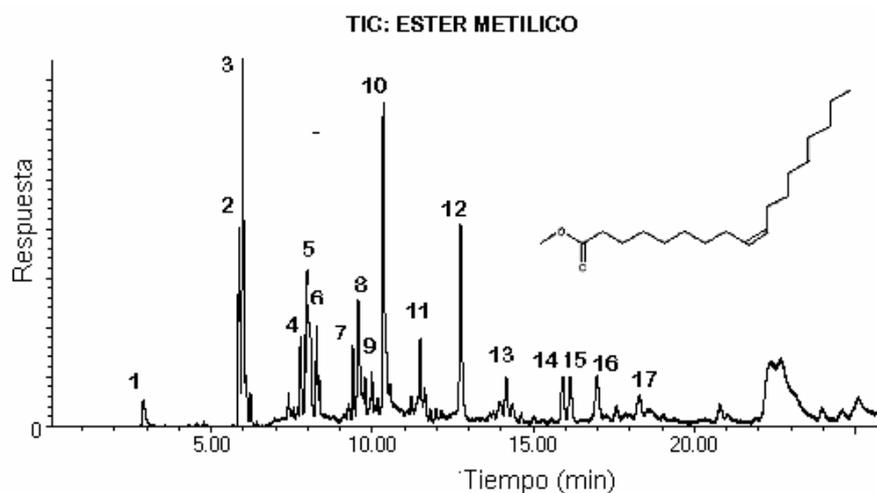


Figura.5.8. Pirogramas del ácido 9-octadecanoico, metil ester. Los compuestos identificados son: Picos 1=Ácido fórmico, 2=Buteno, 3=1,3-butadieno, 4=2-penteno, 5=1-metil-1,3butadieno, 6=1,3-pentadieno, 7=ácido metilester,2-propenoico, 8=Hexeno, 9=2,4hexadieno, 10=Benceno, 11=3-hepteno 12=metilbenceno 13=octilciclopropano, 14=etilbenceno, 15= Estireno , 16=Octano y 17=ciclooctano.

El ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$), se preparó en una proporción 0.48 mg/32.2 mg de suelo y el ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) se utilizó en una mezcla 0.34 mg/21.9 mg de suelo: ambas muestras fueron pirolizadas a $750^{\circ}C$. Los productos generados por la degradación térmica de ambos compuestos fueron similares, a pesar de que el ácido láurico tiene sólo 12 carbonos en comparación con el esteárico con 18 carbonos. Sólo un producto hace a los pirogramas diferentes, el 2-metil penteno (pico 8), el cual se generó en la pirólisis del ácido láurico (véase figura 5.9). En ambos se generan n-alquenos (buteno, penteno, hexeno, hepteno, con excepción del 2-octeno); dienos de 4 carbonos (1,3-butadieno, 2-metil,1,3-butadieno), benceno y aromáticos sustituidos (metilbenceno, etilbenceno, 1.3-dimetilbenceno y estireno). También en ambos se formó un compuesto cíclico (1-metil,2-pentil-ciclopropano) y dos compuestos con oxígeno el ácido fórmico y el 2-propanol. Los productos más abundantes fueron el 1,3 butadieno (pico3) y el benceno (pico10).

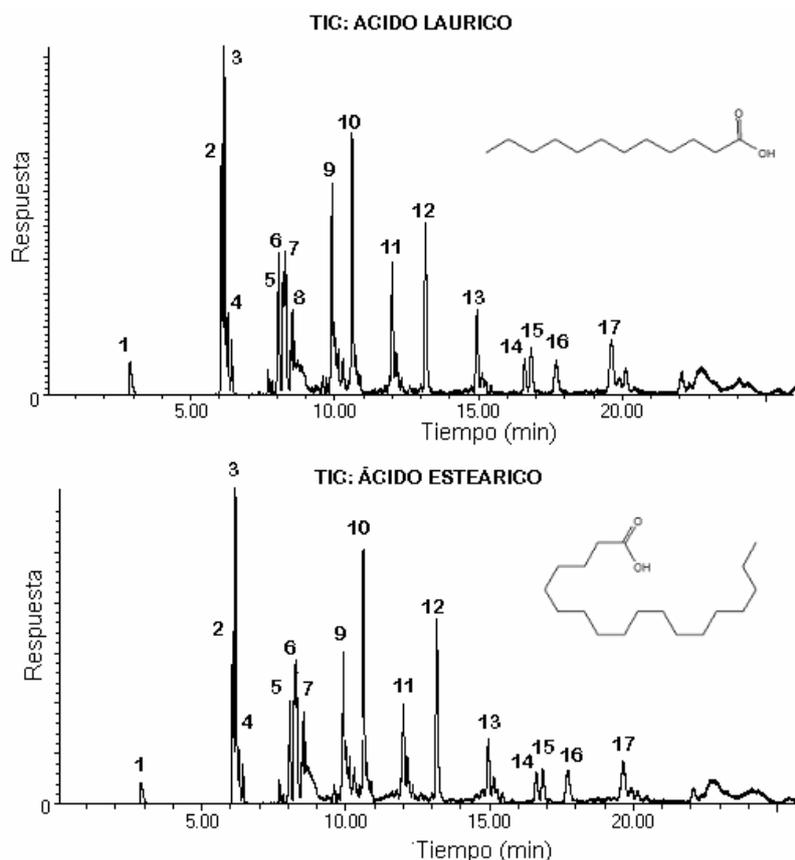


Figura.5.10. Pirogramas de ácidos grasos (ácido laurico y ácido esteárico). Los compuestos identificados son: Picos 1=Ácido fórmico, 2=Buteno, 3=1,3-butadieno, 4=2-propanol, 5=1,3-pentadieno, 6=2-metil,1,3-butadieno, 7=penteno, 8= 2-metilpenteno, 9=Hexeno, 10=Benceno, 11=Hepteno 12=Metilbenceno 13=2-Octeno, 14=Etilbenceno, 15=1.3-dimetilbenceno, 16=Estireno y 17=1-metil,2-pentilciclopropano.

Para estudiar la fragmentación característica de los carbohidratos, se utilizó un polisacárido con un peso molecular 38×10^4 mol/gramo cuya unidad monomérica es la maltotriosa. Se preparó una mezcla con la siguiente proporción 0.48 mg/32.8 mg de suelo, de la cual se utilizaron ~50mg en cada prueba. La pirólisis del polisacárido generó un gran número de compuestos heteroatómicos con oxígeno, se observó la producción de furanos (furano, 3-metilfurano, 2-furano), alcoholes (propanol, 2-butanol) y aldehídos (carboxaldehido, 5-metilfurancarboxaldehido), así como la formación del ácido fórmico (véase figura 5.9). Cabe señalar que se generaron dienos característicos de la pirólisis de hidrocarburos lineales (1,3-butadieno, 1,3-pentadieno), así como varios compuestos aromáticos (benceno, metilbenceno, estireno). Los productos que se generan en mayor abundancia son el 1,3-butadieno (pico2), el furano (pico3), 3-metilfurano (pico7), benceno (pico8) y el 2-furancarboxaldehído (pico10). Podemos decir que el furano y sus derivados,

así como aldehídos pueden ser tomados como biomarcadores de carbohidratos, pues el resto de las moléculas se generan tanto en cadenas hidrocarbonadas como en los representantes de ésteres y ácidos grasos.

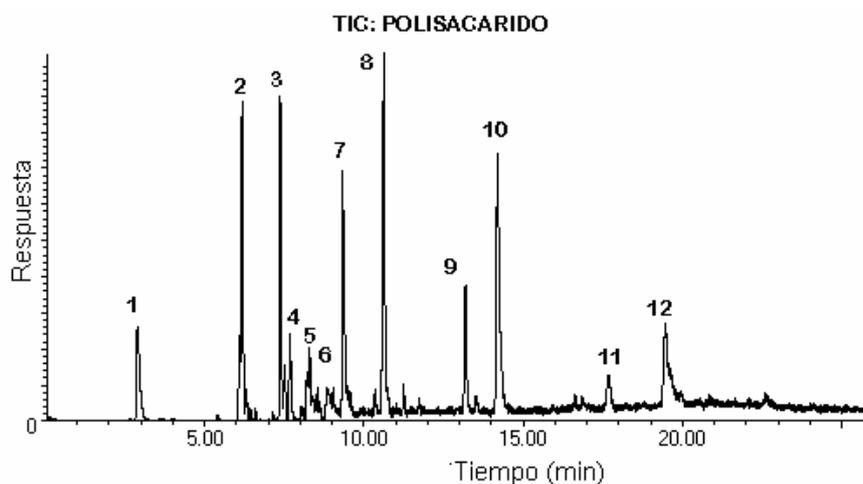


Figura.5.9. Pirogramas de un polisacárido de peso molecular 38×10^4 . Los compuestos identificados son: Picos 1= Ácido fórmico, 2= 1,3-Butadieno, 3= Furano, 4= Propanol, 5=2-butanol, 6= 1,3-pentadieno, 7=3-metilfurano, 8=Benceno, 9=Metilbenceno, 10=2-furano carboxaldehido, 11=Estireno y 12=5-metilfurancarboxaldehido

Para determinar los fragmentos característicos de proteínas, se utilizó grenetina natural en una proporción de 0.5 mg/28.5 mg de suelo, La pirólisis generó una gran variedad de compuestos con nitrógeno (nitrilos, piridinas, pirrol y pirazina), dos compuestos con oxígeno (ácido fórmico y 2-metil,2-propenol) y un sólo dieno (1,3-Butadieno, pico 3). Al igual que en las otras biomoléculas se formaron compuestos aromáticos tales como: benceno, metilbenceno, etilenbenceno y el estireno. Los compuestos más abundantes de la pirólisis de proteína fue el pirrol (pico8) y el metilbenceno (pico11) (véase figura 5.11), este último quizás indiquen la presencia de aminoácidos aromáticos como la fenilalanina y la tirosina, aunque es difícil concluir esto.

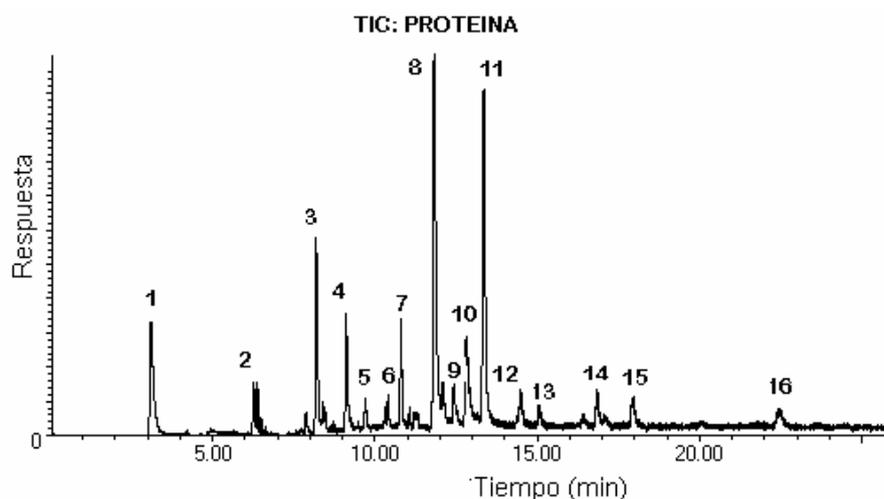


Figura.5.11. Pirogramas de una proteína en este caso se utilizó grenetina. Los compuestos identificados son: Picos 1=Ácido fórmico, 2= 2-metil,2-propenol, 3= 1,3-Butadieno, 4= 2-propenenitrilo, 5=Propenenitrilo, 6=3-butanenitrilo, 7=Benceno, 8= Pirrol, 9= Piridina, 10=metilpiridina, 11=metilbenceno, 12=pirazina, 13=4-metilpiridona, 14=etilbenceno, 15= Estireno y 16=Bencenonitrilo

Aún cuando no se tiene un estudio cinético detallado del tipo de fragmentación que sufren los diferentes materiales orgánicos por medio de la degradación térmica vía pirólisis, se demostró que cada familia de biomoléculas, generan una serie de compuestos característicos. El benceno fue un compuesto común en todas las moléculas estudiadas, aún cuando se utilizaron moléculas tan pequeñas como la D-alanina. El 1.3-butadieno se generó en casi todas las familias con excepción de los carbohidratos. Solo las familias que contienen oxígeno como los ácidos grasos, ésteres, proteínas y polisacáridos, generaron ácido fórmico. Véase la tabal 5.1 en la que se resume los tipos de compuestos químicos generados por las diversas biomoléculas, en ella se puede observar que la pirólisis a 750° C hace que los hidrocarburos lineales de cadena larga no sean los únicos en producir una gran variedad de hidrocarburos alifáticos saturados, insaturados, cíclicos y aromáticos, sino que también se generan por la degradación térmica de carbohidratos, ácidos grasos y ésteres, es decir si pirolizamos cualquiera de estos materiales a 750 °C no podríamos determinar de que familia de biomoléculas proviene los hidrocarburos, de igual forma los ácidos grasos no producen alquenos y alcanos con cadenas similares al original. Al igual que el estudio realizado por Simmonds y sus colaboradores, sólo los carbohidratos generan furano, y a la nueva temperatura de pirólisis varios de sus derivados.

La pirólisis a 750 °C de la proteína generó una apreciable variedad de compuestos nitrogenados, siendo el pirrol el de mayor abundancia, en comparación con la D-alanina que sólo produjo piridina y nitrilos; sin embargo esta nueva temperatura permite observar la existencia de proteínas y aminoácidos en cualquier matriz mineral. Además, todos los compuestos que contienen átomos de oxígeno en su estructura generan ácido fórmico, lo cual es consistente con la hipótesis que tenemos sobre la presencia de ácidos carboxílicos en forma de sales. Cabe señalar que los compuestos más abundantes de la pirolización a 750° C de las diferentes biomoléculas fueron 1,3-butadieno, benceno, ácido fórmico y pirrol, los cuales podrían tomarse como biomarcadores de material orgánico.

5.1. Resumen de los compuestos característicos generados por la pirolisis de diversas biomoléculas a 750°C.

HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS						
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS		HIDROCARBUROS		ESPECIES HETEROATOMICAS		
SATURADOS	INSATURADOS	CICLICOS	AROMATICOS	OXIGENO	NITROGENO	AZUFRE
Metilhexano 1-metil,2-pentanil propano	2-Buteno Penteno Hepteno Hexeno Octeno 1,3-butadieno	Ciclopentadieno	Benceno Etilbenceno 1,3dimetilbenceno Estireno			
AMINOÁCIDOS						
Butano	1,3-butadieno		Benceno	Ác. Fórmico Etanol	2-propenenitrilo Propenenitrilo Piridina metilpiridina	
CARBOHIDRATOS						
	2-buteno 1,3-butadieno 1,3-pentadieno		Benceno Metilbenceno	Ac. Fórmico Furano Propanol 2-metilfurano 1,3metilfurano 2furanocarboxaldehído 6metilfuranocarboxaldehído		
PROTEÍNAS						
	1,3-butadieno		Benceno Metilbenceno	Ác. Fórmico 2-metil,2-propanol	2-propenenitrilo Propenenitrilo Piridina Metilpiridina Pirrol Pirazina Metilpiridona bencenonitrilo	

HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS		HIDROCARBUROS		ESPECIES HETEROATOMICAS		
SATURADOS	INSATURADOS	ACICLICOS	AROMATICOS	OXIGENO	NITROGENO	AZUFRE
ÁCIDOS GRASOS						
metilhexano	Buteno Octeno 2-metilpenteno Hexeno Hepteno 1,3-butadieno 1,3-pentadieno 1metil,1,3butadieno	1-metilciclo propano	Benceno Metilbenceno Etilbenceno 1,3-dimetil enceno estireno	Ácido fórmico propanol		
ESTERES						
Hexano	2-buteno 2-penteno Hexeno Hepteno 1,3-butadieno 1,3-pentadieno 1metil,1,3butadieno 2,4-hexadieno	Ciclooctano octilciclopropano	Benceno Metilbenceno Etilbenceno Estireno	Ácido fórmico Ácido 2-metilester propanoico		

Al igual que los experimentos de Simmonds nosotros tomamos una muestra de bacterias que habitan normalmente en el Desierto de Atacama para pirolizar y determinar cuales son sus fragmentos característicos a 750°C, para lo cual se utilizó un extracto de bacteria sin agar de un cultivo de la muestra AT-01-03. El pirograma muestra una gran variedad de compuestos, sobretodo heteroatómicos de oxígeno, nitrógeno y azufre. Se genera ácido fórmico como en todas las biomoléculas que contienen oxígeno; se generó propanol y 2-butanol como los generados por polisacáridos. Los compuestos nitrogenados que se generaron son: Piridinay 2-propenenitrilo, provienen de aminoácidos y proteínas. El 3-metilfurano, 2-furanocarbozaldehido y el 5-metilfuran carboxaldehido, son característicos de polisacáridos. Los compuestos 1,3-butadieno (pico6), 2-metilpenteno, Benceno (pico9), etilenbenceno (pico12) 1,3dimetilbenceno y estireno no son característicos de ningún grupo de biomoléculas, pero reafirma la presencia de la gran cantidad de material orgánico contenido debido a la gran abundancia en que se presentan (véase figura 5.12). Hubo dos compuestos que no se pudieron relacionar con ninguno de los grupos de biomoléculas estos son tiofeno (pico 10) y 2-metil,1-propeno (pico2). El primero lo podemos atribuir a aminoácidos y/o proteínas con azufre, la limitante en este caso es que solo utilizamos compuestos muy representativos para hacer este análisis, en nuestro estudio de biomoléculas

deberemos incluir proteínas con contenido de azufre e hidrocarburos lineales de más de 10 carbonos, para poder explicar la presencia de estos compuestos.

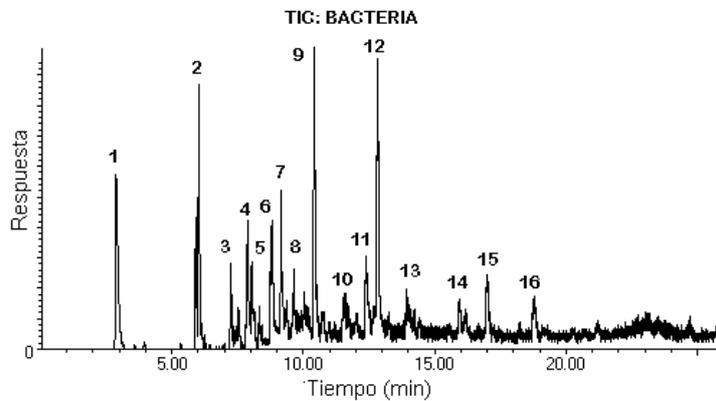


Figura.5.12. Pirogramas de bacterias pertenecientes a la muestra AT-01-03, en una proporción 0.03 mg/19 mg de suelo, pesando ~50 mg de suelo. Los compuestos identificados son: Picos 1=Ácido fórmico, 2=2-metil,1-propeno, 3=2-propenenitrilo, 4=propanol, 5=2-butanol, 6=1,3-butadieno, 7=3-metilfurano, 8=2-metilpenteno, 9=Benceno, 10=Tiofeno, 11=Piridina 12=etilbenceno 13=1,3dimetilbenceno, 14=2-furanocarboxaldehído, 15=Estireno y 16=5-metilfurancarboxaldehido

5.4. Delimitación de la zona de extrema aridez en el desierto de Atacama

Después de los resultados obtenidos en las muestras colectadas en la expedición del 2001, se planearon nuevas expediciones, para acotar la zona de estudio, la cual se extendió de los 24° a los 18° Sur. A través de ese estudio determinamos que el sitio AT01-22 (28° S, 69° W) generó por medio de la pirólisis gran parte de los compuestos representativos de biomoléculas vistas en la sección anterior, dentro de los niveles de detección de la metodología empleada. Además se decidió tomar como compuestos característicos generados por la pirólisis al ácido fórmico (un compuesto orgánico altamente oxidado) y al benceno (compuesto aromático térmicamente estable), como marcadores de materia orgánica. También consideramos que la materia orgánica contenida en las zonas de mayor aridez puede estar constituida por compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos, debido a que son los componentes orgánicos más resistentes a la degradación por largos períodos de tiempo (Bernd, 1998), sobre todo por que no se detectó ningún tipo de compuesto nitrogenado.

El ácido fórmico está presente en las concentraciones de $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ en el área Yungay ($\sim 24^\circ$ latitud Sur) y disminuye un orden de magnitud hacia los 26° latitud Sur y aumenta de nuevo en la zona menos árida. En contraste, el benceno está presente a niveles traza ($0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$), hacia los 24° latitud Sur, su concentración aumenta a $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ en la zona menos árida (28° S). La relación ácido fórmico/benceno indica que el materia orgánico depositado en la zona de mayor aridez se encuentra oxidado. La proporción entre el ácido fórmico y el benceno alcanza un valor máximo (12 unidades) en el área de Yungay, y disminuye drásticamente hasta 0.3 entre los 25°S a 28°S (véase figura 5.13). El análisis de las muestras de suelo por medio de la técnica PI-GC-MS ha revelado que la zona más árida del Atacama es el área de Yungay, mientras que la de menor aridez es la que corresponde el sitio AT-01-022.

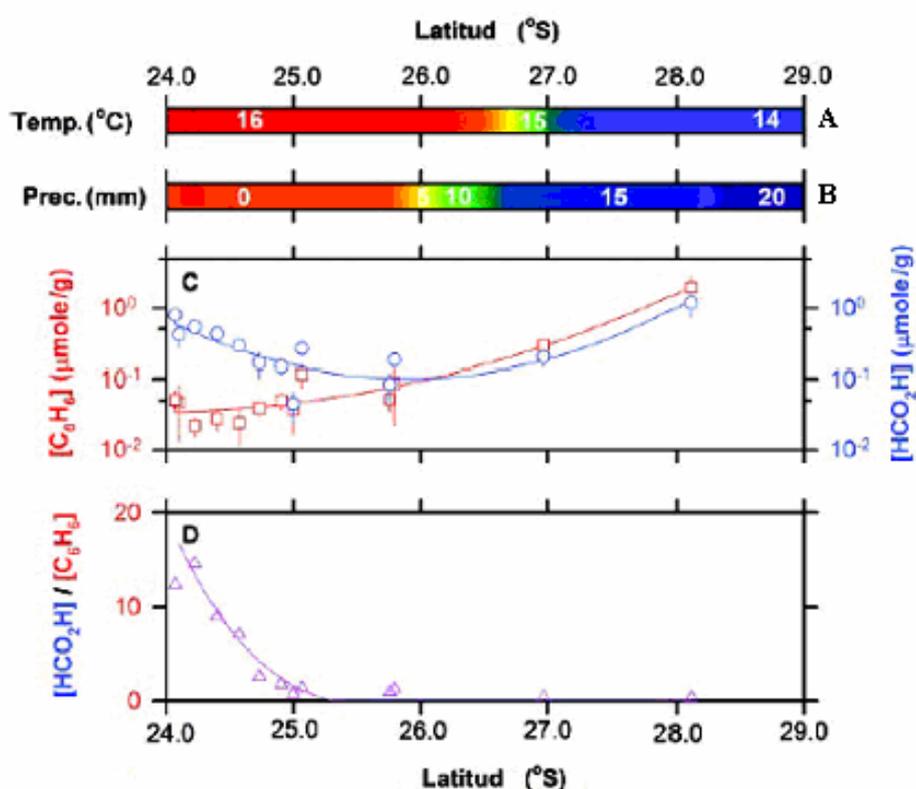


Figura 5.18 La Zona A muestra los valores promedio de temperatura con respecto a la latitud Sur; B valores promedio de precipitación pluvial respecto a la latitud Sur; La C, corresponde a la gráfica generada por los compuesto de mayor respuesta al sistema PI-CG-EM (benceno, cuadrados, ácido fórmico, círculos), y la gráfica D nos muestra la relación del ácido fórmico contra el benceno producido por la pirolización de las muestras del suelo del desierto de Atacama.

Adicionalmente se mandaron las muestras del desierto de Atacama correspondientes al gradiente de precipitación Norte-Sur (24° a 28°) al laboratorio de la USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación), Facultad de Química de la UNAM, para hacer un análisis elemental y obtener la concentración de carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre total, de los resultados obtenidos solo se pudo obtener una tendencia apreciable del carbono y azufre total en las muestras.

El análisis elemental corrobora los resultados observados utilizando la técnica acoplada de análisis Pirólisis-Cromatografía de gases- espectrometría de masas (PI-CG-EM) para la determinación de material orgánico depositado en los suelos del desierto de Atacama en Chile. Es decir que la zona que va de los 24° a los 25° latitud Sur se caracteriza por su bajo contenido de carbono y conforme vamos a la parte de mayor humedad éste va en aumento (véase figura 5.14A y 5.14B). Además observamos que en la zona de los 24° latitud sur el contenido de azufre es mayor que en cualquier otra zona, y a los 26 ° latitud Sur es el límite en que éste se puede determinar. Estos resultados nos hacen formular la hipótesis de que algún compuesto o mineral azufrado sea el responsable de la oxidación del material orgánico en la zona de mayor aridez.

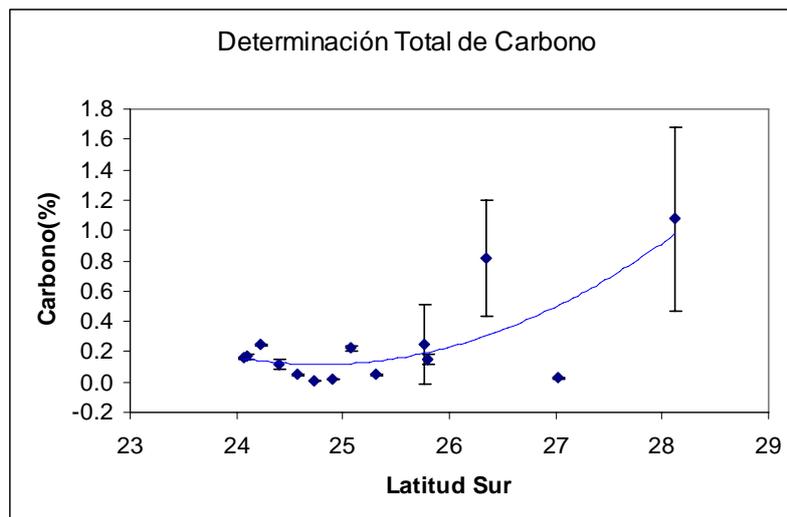


Figura 5.14A. Variación del contenido de carbono total determinado por análisis elemental de las muestras del desierto de Atacama en Chile con respecto a la latitud Sur.

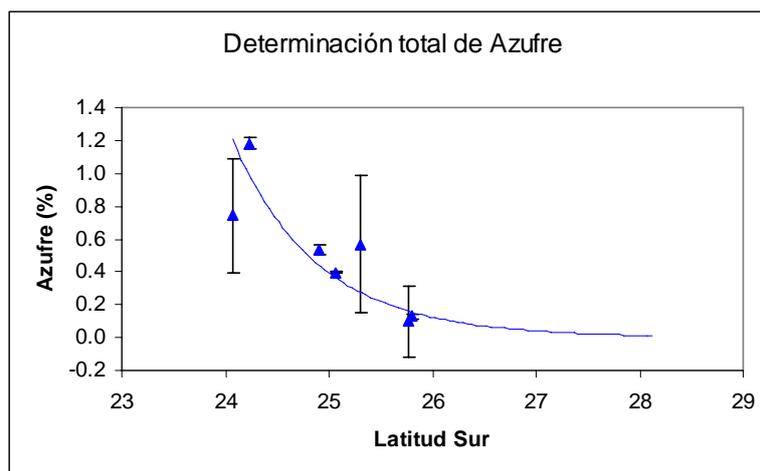


Figura 5.14. Variación del contenido de azufre total determinado por análisis elemental de las muestras del desierto de Atacama en Chile con respecto a la latitud Sur.

Nuestros resultados demuestran que la zona de mayor aridez en el desierto de Atacama en Chile se localiza a los $\sim 24^{\circ}$ latitud Sur y $\sim 70^{\circ}$ longitud Oeste, en la zona denominada Yungay, puede ser utilizada como análogo de suelo marciano, debido a que se caracteriza por su bajo contenido de material orgánico y por que presentó una alta reactividad al repetir los experimentos de tipo biológico como los que llevó a cabo la misión espacial Vikingo (Navarro-González *et al.*, 2003).

5.5. Comparación del desierto de Atacama con otros desiertos

En los suelos del desierto de Mojave en California, se probó previamente la instrumentación y metodología para la misión espacial Vikingo. Los suelos de éste desierto contienen 0.34% de carbono orgánico y de acuerdo a lo reportado cuando se probó la técnica de PI-CG-EM para la determinación de material orgánico se detectaron cerca de 80 compuestos (Simmonds *et al.*, 1969). Así que realizamos una comparación de la zona más árida del desierto de Atacama en Chile (Yungay, $\sim 24^{\circ}$ S), con la zona más árida conocida del desierto de Mojave, denominada el Valle de la Muerte, así como un nuevo sitio de estudio en el desierto de Atacama ubicado en la parte sur de Perú denominado la Joya. Todas las muestras fueron pirolizadas de acuerdo a la metodología planteada en el capítulo 4, los datos geográficos se resumen en el anexo A. De lo observado, podemos decir que

existen marcadas diferencias a lo reportado por Simmonds y sus colaboradores, mientras que ellos reportan cerca de 80 compuesto producidos por una pirolisis de suelos de Mohave a 500°C, bajo nuestras condiciones solo se generan 15 compuestos (véase figura 5.15) entre ellos benceno (pico 6) y ácido fórmico (pico 1), los cuales se tomaron en cuenta para realizar comparaciones en cuanto al contenido de material orgánico.

La tabla 5.2 muestra los contenidos de materia orgánica en forma de ácido fórmico, se puede observar que el desierto de Mojave produce en la mayor parte de las muestras el triple de ácido fórmico con respecto del desierto de Atacama, en tanto que el desierto de la Joya produce en la mayoría de las muestras menos de lo que en promedio se produce en la zona más árida del desierto de Atacama. Recordando que para el desierto de Atacama esta molécula representa la materia orgánica más oxidada (sales orgánicas), mientras que en Mojave no sabemos bien a que se deba la alta producción de esta molécula (restos de plantas, animales o microorganismo), lo que si es un hecho es que la materia orgánica total está presente en niveles más elevados y esto queda confirmado con la alta concentración de fórmico al ser sometidas las muestras a un análisis por PI-CG-EM.

Tabla 5.2. Comparación de material orgánico generado en forma de ácido fórmico por medio de PI-CG-EM en las muestras de suelo del desierto de Mohave (MD), la Joya (PC) y Atacama (AT).

MUESTRA	Ac. Fórmico ($\mu\text{g/g}$)	RELACIÓN MD/AT	MUESTRA	Ac. Fórmico ($\mu\text{g/g}$)	RELACIÓN PC/AT	MUESTRA	Ac. Fórmico ($\mu\text{g/g}$)
MD11-02	132,61	5.2:1	PC03-07	18.31	0.7:1	AT-03-42	24.74
MD02-02	94,77	3.8:1	PC03-06	11.78	0.5:1	AT-03-43	34.86
MD03-02	50,03	1.9:1	PC03-05	73.69	2.9:1	AT-03-39	11.14
MD04-02	94.67	3.8:1	PC03-04	15.74	0.6:1	AT-03-38	41.00
MD05-02	52.80	2.1:1	PC03-03	-----		AT-03-41	18.13
MD06-02	73.07	2.9:1	PC03-02	6.17	0.2:1	AT-03-40	14.15
MD07-02	31.91	1.3:1	PC03-01	12.72	0.5:1	AT-03-44 ^a	19.69
MD08-02	78.82	3.1:1				AT-03-35	26.49
MD09-02	75.73	3.0:1				AT-03-45	40.22
MD10-02	40.47	1.6:1				AT-03-50	23.25

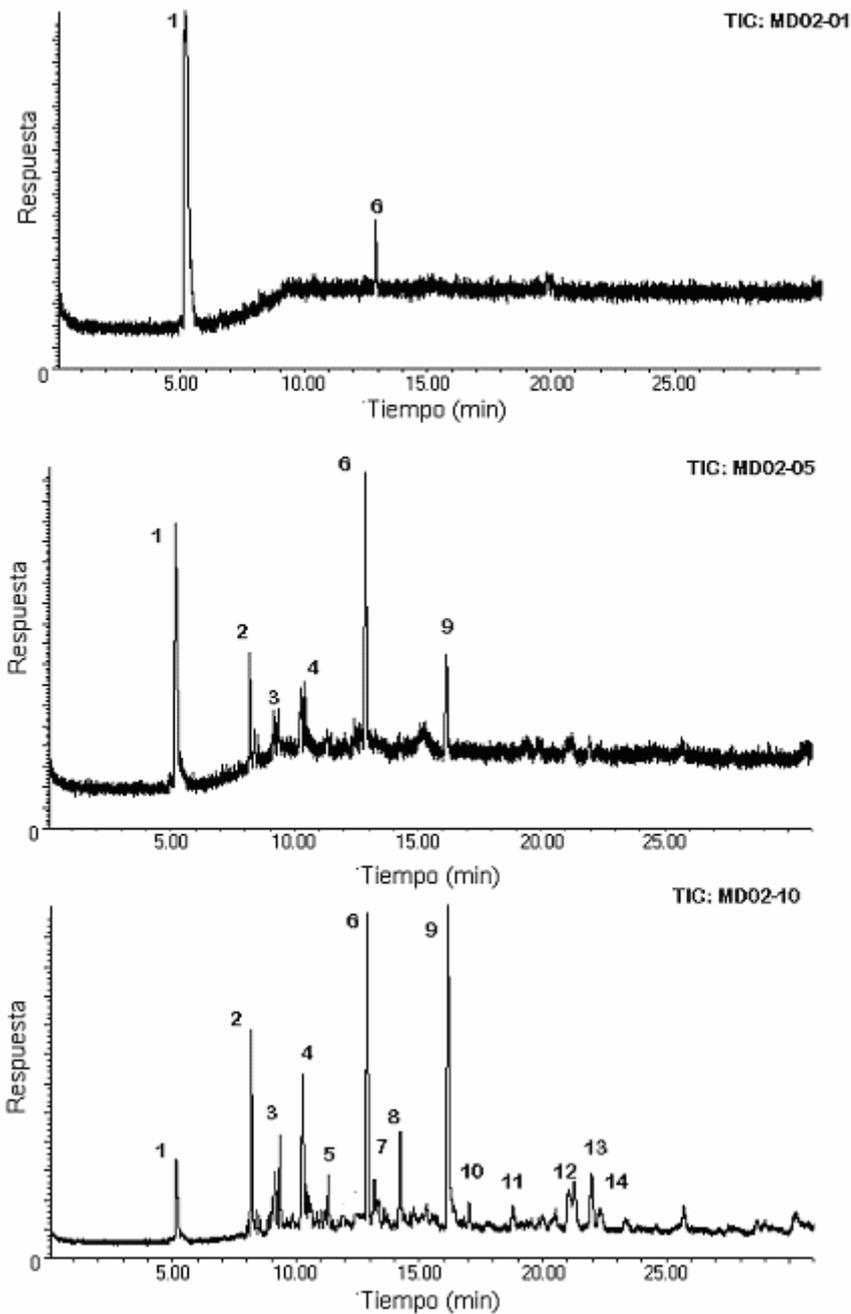


Figura.5.15. Pirogramas generados por las muestras de los suelos de Mohave en California, se aprecia la existencia de un gradiente respecto a los productos generados, pesando -50 mg de suelo. Los compuestos identificados son: Picos 1=Ácido fórmico, 2=3-Hexin-2-ol, 3=2-propenenitrilo, 4=1,3,3,5-tetracianopentano, 5=2-metilfurano, 6=Benceno, 7=3-metilfurano, 8= piridina, 9=metilbenceno, 10=2-metilpiridina, 11=3-metilpiridina 12= etilbenceno 13= 1,2dimetilbenceno, 14= Estireno.

La tabla 5.3 muestra la producción de benceno por PI-CG-EM de las muestras de éstos desiertos, la mayoría de las zonas en Mojave producen más de 40 microgramos de benceno, las zonas de menor producción en promedio

producen más de 20 microgramos y existen tres sitios que producen más de 100microgramos, existen marcadas diferencias en cuanto a los contenidos de material orgánico y son en suma muchísimo mayores que los que reportamos para el desierto de Atacama, es decir las muestras de Mojave generan en promedio más de 7 veces lo que se generó en Yungay. Por otro lado, la mayoría de las muestras de la Joya recolectadas en Perú se encuentran casi en las mismas proporciones que las que detectamos para Atacama, a pesar de esto existen dos sitios de muestreo que tuvieron un alto contenido de materia orgánica, mas de nueve veces. Además encontramos una zona de gran interés, pues generó menos de la mitad de benceno que el que se genera en las muestras de Yungay (PC03-03), lo cual podría ser beneficioso en la búsqueda de suelos análogos.

Tabla 5.3. Comparación de material orgánico generado en forma de ácido fórmico por medio de PI-CG-EM en las muestras de suelo del desierto de Mohave (MD), la Joya (PC) y Atacama (AT).

MUESTRA	Benceno (μmol/g)	RELACIÓN MD/AT	MUESTRA	Benceno (μmol/g)	RELACIÓN PC/AT	MUESTRA	Benceno (μmol/g)
MD11-02	65.04	10.2:1	PC03-07	27.41	4.3:1	AT-03-42	4.73
MD02-02	15.77	2.5:1	PC03-06	62.80	9.9:1	AT-03-43	6.10
MD03-02	96.75	15.2:1	PC03-05	57.81	9.1:1	AT-03-39	5.62
MD04-02	49.23	7.7:1	PC03-04	4.72	0.74:1	AT-03-38	5.13
MD05-02	25.03	3.9:1	PC03-03	1.56	0.24:1	AT-03-41	2.13
MD06-02	49.29	7.8:1	PC03-02	5.99	0.94:1	AT-03-40	7.80
MD07-02	51.09	8.0:1	PC03-01	6.94	1.09:1	AT-03-44 ^a	5.39
MD08-02	122.57	19.3:1				AT-03-35	8.56
MD09-02	123.36	19.4:1				AT-03-45	8.85
MD10-02	194.38	30.5:1				AT-03-50	9.26

Sin embargo a todo esto cabe hacer mención que mientras que los suelos del desierto de Atacama tienen un alto contenido de nitratos, sulfatos y minerales de cobre, La Joya se caracteriza por tener minerales de hierro, los cuales dan un color rojizo que denota la presencia de los óxidos de hierro. De hecho, tenemos una hipótesis que los valores tan bajos son debidos a reacciones catalizadas por estos minerales dentro de la cámara de pirólisis que inducen a la oxidación de la materia orgánica en el proceso de pirólisis. Esta hipótesis surgió a partir de que al recolectar la muestra PC03-07 observamos plantas propias del desierto, así como

líquenes, por lo que esperábamos nos diera una amplia variedad y abundancia de productos generados a partir de la pirolisis, sin embargo nuestra sorpresa fue grande al ver la baja producción y concentración de los productos con respecto a las zonas de mayor humedad de Atacama (por ejemplo PC03-07, véase figura 5.16) e incluso que esto minerales en la superficie del suelo puedan estar llevando a cabo esa función oxidar los materiales orgánicos que se van depositando. También cabe hacer mención que en todas estas muestras perteneciente a la Joya y en la mayoría de las muestras pertenecientes a la parte más árida de Atacama, se produjo dióxido de azufre en gran abundancia, lo cual también podría estar asociado a la oxidación de la materia orgánica, por lo que nos deberemos plantear alguna metodología adecuada para poder relacionar y afirmar esto.

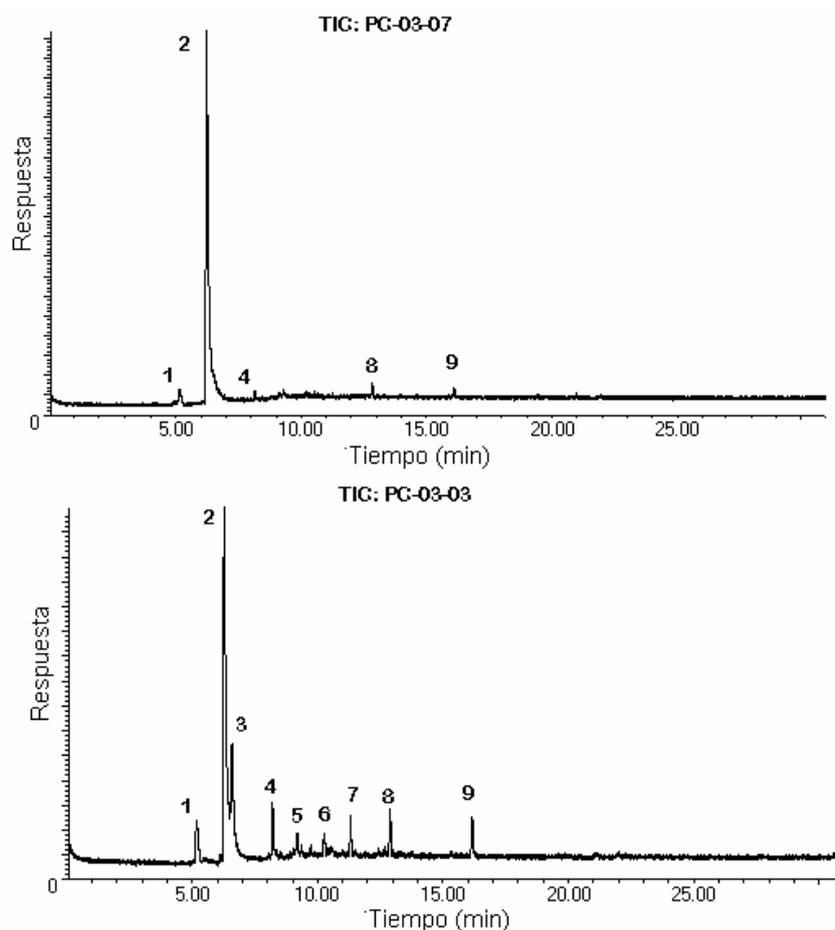


Figura.5.16 Programas de las muestras PC-03-07 y PC03-03, pesando -50 mg de suelo. Los compuestos identificados son: Picos 1=Ácido fórmico, 2=Dióxido de azufre, 3=1,3-butadieno, 4=tiofeno, 5=2-metilpropanenitrilo, 6=1,3-pentadieno, 7=3-metilfurano, 8= Benceno, 9=Metilenceno,

Por último, una de las hipótesis que surgió de la misión Vikingo es que uno de los posibles agentes oxidantes en el suelo es el peróxido de hidrógeno, el cual se genera en la superficie de Marte a partir del vapor de agua que reacciona con la luz ultravioleta del sol y según algunos modelos que se han realizado para el planeta rojo la concentración de éste debe ser de ~1 ppm, por lo que se realizó la determinación de los peróxido presentes en las muestras de los tres desiertos ya mencionados.

Observamos que en promedio las muestras de Atacama tienen en proporción el doble del contenido de peróxidos respecto de las muestras del desierto de Mojave y la Joya (véase tabla 5.4). Sin embargo todos están dentro de los límites calculados para la superficie de Marte, es decir más de 1ppm, ($\mu\text{g/g} = \text{ppm}$), Además, es curioso observar como en la zona de menor producción de benceno en la Joya (PC03-03) sea la de menor contenido de peróxidos lo cual quizás refuerce nuestra hipótesis, y también que en la Joya existe un sitio cuyo contenido en peróxidos es ligeramente mayor que el promedio de Yungay. Tal vez estos peróxidos son los causantes de la oxidación de la materia orgánica en el desierto de Atacama y los responsables de que en la zona de extrema aridez sólo podamos observar ácido fórmico y benceno (véase figura 5.17)

Tabla 5.4. Comparación de del contenido de peróxidos en las muestras de suelo del desierto de Mohave (MD), a Joya (PC) y Atacama (AT).

MUESTRA	H2O2 ($\mu\text{mol/g}$)	RELACIÓN MD/AT	MUESTRA	H2O2 ($\mu\text{mol/g}$)	RELACIÓN MD/AT	MUESTRA	H2O2 ($\mu\text{mol/g}$)
MD11-02	3.192	0.51:1	PC03-07	4.583	0.74:1	AT-03-42	9.180
MD02-02	3.499	0.56:1	PC03-06	5.315	0.86:1	AT-03-43	9.536
MD03-02	0.990	0.16:1	PC03-05	9.535	1.54:1	AT-03-39	5.264
MD04-02	1.664	0.27:1	PC03-04	2.099	0.34:1	AT-03-38	6.794
MD05-02	1.876	0.30:1	PC03-03	3.678	0.59:1	AT-03-41	6.230
MD06-02	3.023	0.48:1	PC03-02	3.632	0.58:1	AT-03-40	9.272
MD07-02	3.151	0.50:1	PC03-01	3.815	0.61:1	AT-03-44	7.872
MD08-02	1.764	0.28:1				AT-03-35	4.893
MD09-02	3.412	0.55:1				AT-03-45	1.874
MD10-02	2.568	0.41:1				AT-03-50	1.369

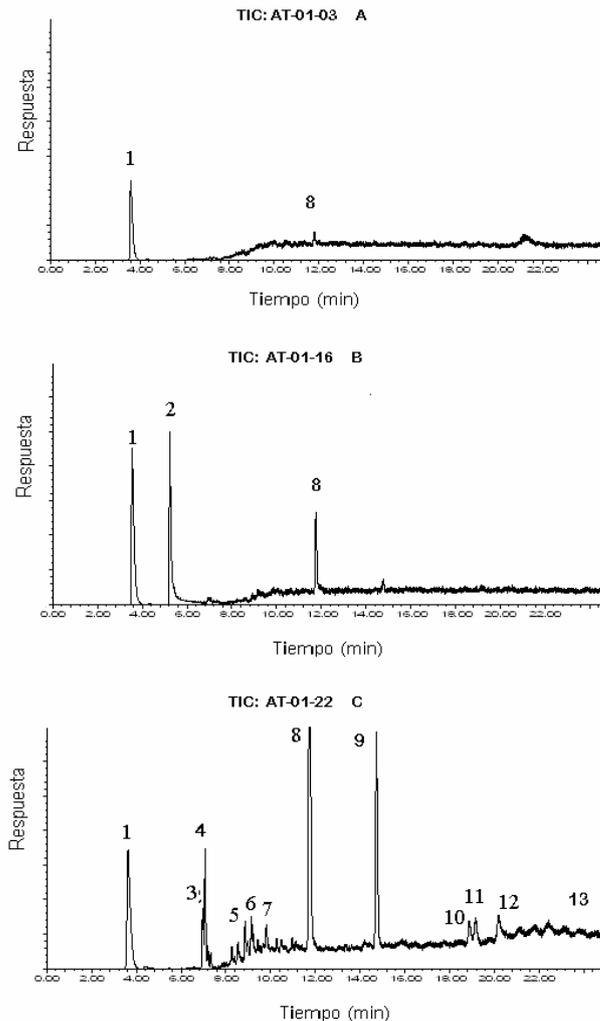


Figura 5.17 Pirogramas de las muestra (A) AT01-03 la zona de Yungay, (B) AT01-16 zona de humedad media y (C) AT01-22 zona de mayor humedad, del desierto de Atacama, AT-01-03. Los compuestos identificados son: Picos 1=Ácido fórmico, 2= Dióxido de azufre, 3= 2-buteno, 4= 1,2--butadieno, 5= propenenitrilo, 6= 1,3-pentadieno 7=metilfurano, 8= Benceno, 9=Metilbenceno, 10=Etilbenceno, 11= 1,2-dimetilbenceno, 12=Estireno 13= Bencenonitrilo,

Este estudio comparativo nos deja ver que el desierto de Atacama es el mejor análogo de Marte. Debido a que es el más árido con muy bajo contenido de material orgánico, además por su antigüedad podemos aseverar que la mayor parte del material orgánico que fue detectado por medio de la técnica PI-CG-EM es material acumulado por sedimentación a lo largo del tiempo. Por otro lado, el contenido de material orgánico en el desierto de Mojave es en suma mucho mayor al que nosotros reportamos para la zona de extrema aridez del desierto de Atacama, y quizás esta fue la razón por la que jamás se cuestionó los límites de detección de la instrumentación con la que estaban provistos los módulos de

descenso Vikingo, es decir, si las naves Vikingo se hubieran posado sobre el corazón del desierto de Atacama en Chile hubieran concluido que la Tierra es estéril, pues al comparar los resultados con las muestras de suelo del desierto de Mojave el contenido de material orgánico es un orden de magnitud menor para la zona más árida en Atacama.

La Joya en Perú, tiene niveles muy bajos de material orgánico comparable a los de Yungay por lo que a futuro es necesario realizar estudios más detallados de la zona. Por último, los pirogramas de la zona más húmeda, respecto de la zona media del desierto y la más árida del desierto de Atacama contrastan significativamente uno respecto a los otros pero a pesar de ello no muestran ser una herramienta significativa para el análisis e interpretación de los resultados, pues como se discutió con los resultados del desierto de la Joya, la baja producción de compuestos no sólo es debida a la simple aridez del desierto y la subsiguiente degradación y pérdida de los materiales orgánicos en la superficie de esos suelos, sino a la posible interferencia de algunos minerales contenidos en el suelo con la técnica empleada para el análisis PI-CG-EM, por lo que realizamos un estudio con diferentes sales inorgánicas para saber si nos podían dar una respuesta o bien generar una interferencia en el análisis, este punto se discute a continuación..

5.6. Posibles interferencias en la determinación de materia orgánica por PI-CG-EM

La zona de extrema aridez en el desierto de Atacama se distingue de otros sitios, no solo por su bajo contenido de material orgánico sino por la gran abundancia de minerales con azufre, los cuales por medio del análisis de Pirólisis-Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas generó dióxido de azufre. Así que nos dimos a la tarea de pirolizar diferentes compuestos inorgánicos de azufre como sulfato de sodio y persulfato de sodio (NaS_2O_8). El único que dio respuesta a las condiciones del análisis como dióxido de azufre fue el persulfato de sodio al ser pirolizado (véase figura 5.18).

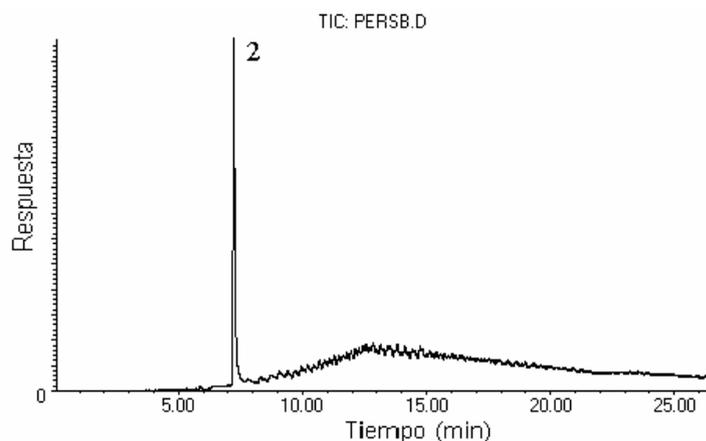


Figura.5.18. Pirogramas generado por la degradación térmica del persulfato, ~30 mg. Separación mediante cromatografía de gases de los compuestos producidos por la pirolización. Condiciones columna PoraPLOTQ de 25m x 0.32mm de diámetro interno, programa de temperatura inicial isoterma a 60°C por 2 minutos, una rampa de 10°C por minuto hasta 240 °C hasta completar un tiempo de análisis de 30 min, gas acarreador Helio a 2ml/min, detector espectrómetro de masas en modo de impacto electrónico (45-100 m/z). Los compuestos identificados son: Picos 1= Dióxido de azufre.

Por otro lado, sabemos que los suelos de los desiertos se caracterizan por sus altos contenidos de sales como los sulfatos y carbonatos, también sabemos que algunos carbonatos tienen puntos de fusión relativamente altos, y que el de menor temperatura de fusión es el de calcio (CaCO_3) con 879°C, seguido por el de sodio (Na_2CO_3) con 851°C y por ultimo el de magnesio (Mg_2CO_3) con 891°C. Así que pirolizamos aproximadamente 30mg de cada uno de ellos y el único que resulto térmicamente inestables a 750°C fue el Na_2CO_3 , el cual genera una respuesta similar al ácido fórmico, de acuerdo al tiempo de retención y su identificación del espectro de masas. (Véase figura 5.19).

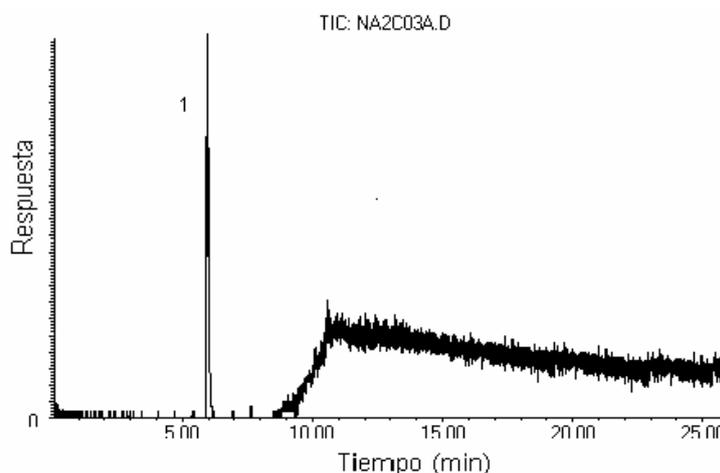


Figura.5.19. Pirograma generado por la descomposición térmica de carbonato de sodio, pesando ~30 mg de suelo. Los compuestos identificados son: Picos 1=Ácido fórmico.

Por último, pirolizamos una sal orgánica para ver la respuesta generada respecto al tratamiento térmico. En este caso utilizamos benzoato de sodio ($C_6H_5O_2Na$). A pesar de ser ya un compuesto aromático, estable térmicamente, bajo nuestras condiciones de pirólisis a $750^\circ C$ por 60s sufre rearrreglos en su estructura, pues a parte de generar benceno produce metilbenceno, etilbenceno y estireno, y al igual que las biomoléculas que contienen oxígeno generó ácido fórmico (véase figura 5.20).

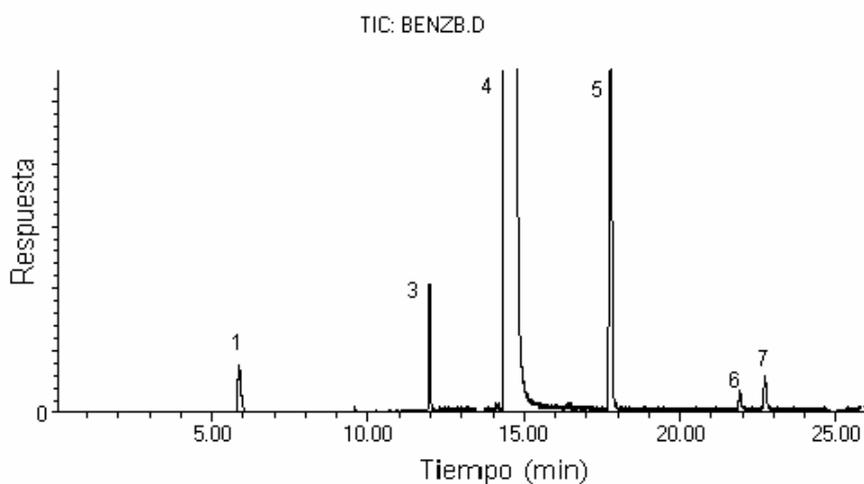


Figura.5.20 Pirogramas generado por la degradación térmica del benzoato de sodio ($NaC_6H_5O_2$), ~20 mg de suelo. Los compuestos identificados son: Picos 1= Ácido fórmico, 3= 4= Benceno, 5= Metilbenceno, 6=Etilbenceno, 7=Estireno.

Los resultados de estos experimentos sugieren que el ácido fórmico que detectamos durante nuestros análisis podría no solo provenir de material orgánico en forma de sales como ya lo habíamos indicado en la discusión de puntos anteriores, sino también puede ser debido a la presencia de carbonatos en los suelos. Por lo tanto es recomendable diseñar una técnica adecuada para distinguir el carbono orgánico del inorgánico. Así como evaluar las posibles interferencias generadas por los minerales de ciertos metales presentes en la matriz de estudio.

Capítulo 6

Conclusiones

Se colectaron muestras de suelo de uno de los desiertos más antiguos y de mayor aridez del mundo, el Desierto de Atacama al Norte de Chile. Las muestras fueron tomadas de la parte superficial (0-10 cm) a lo largo de un gradiente de precipitación entre los 24° y 29° latitudes sur centradas a 70° longitud oeste en los depósitos más grandes de nitratos del planeta, las cuales no siguen un comportamiento lineal respecto a ese gradiente.

Se modificó la técnica de pirolisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas para detectar materia orgánica en suelos desérticos e identificar biomarcadores que nos permitan identificar los límites de la vida en ausencia de precipitación. Esta técnica fue utilizada por las naves Vikingo de la NASA a mediados de los 70's para la búsqueda de vida en Marte y volverá a ser utilizada en el 2009 para buscar indicadores de vida pasada o presente en el subsuelo de Marte por la misión Robótica del Laboratorio Químico Móvil de la NASA, en ello radica la importancia de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Se estudió el efecto de la temperatura de pirolisis en la producción de moléculas orgánicas volátiles en suelos del Desierto de Atacama en un rango de 200 a 750°C. Este estudio demostró que la temperatura ideal para realizar pirolisis de suelos es de 750°C, este valor es mucho mayor al utilizado por las naves Vikingo de la NASA en los 70's.

Utilizando estándares de diferentes biomoléculas (aminoácidos, esterés, ácidos grasos, proteínas, polisacáridos), se demostró que cada familia genera compuestos orgánicos característicos bajo pirolisis a 750°C. Los compuestos que se detectaron en todas las muestras fueron el benceno y el 1,3-butadieno, por lo que pueden ser utilizados como biomarcadores en suelos. Además, sólo las familias de biomoléculas que contienen oxígeno (ácidos grasos, esterés, proteínas y polisacáridos) generaron ácido fórmico. Los carbohidratos generan derivados de furanos y aldehídos. Las proteínas y aminoácidos generan ciano compuestos, piridinas y nitrilos, y solo aquellas proteínas que contienen aminoácidos azufrados producen tiofenos.

La pirolisis del suelo de Atacama en la zona más austral en donde los niveles de precipitación son más altos (18 mm de agua al año), generó una gran variedad de compuestos orgánicos. El patrón de pirolisis de estas

muestras es similar al obtenido al pirolizar bacterias de suelo de la misma región. Es decir, que pueden distinguir moléculas orgánicas características de proteínas, ácidos grasos, carbohidratos, etc. En contraste las muestras colectadas en zonas más áridas al norte (~0 mm de agua al año) contienen una menor cantidad de compuestos orgánicos. En particular se pueden distinguir solo dos moléculas: ácido fórmico y benceno. Estas nos indica que hemos cruzado la línea habitable para la vida terrestre en esta zona del planeta.

Se realizó un estudio cuantitativo de la variación del benceno y ácido fórmico a lo largo de la zona de estudio en el Desierto de Atacama desde los 24° y 29° latitud sur. La concentración del benceno se encuentra a niveles traza ($0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$) en Yungay, el corazón del desierto (24°S), y aumenta en forma no lineal a mayor disponibilidad de precipitación alcanzando niveles de $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ a los 28° S. En contraste el ácido fórmico está presente en concentraciones de $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ en el área Yungay y disminuye un orden de magnitud hacia los 26° latitud Sur y después vuelve a aumentar en la zona menos árida.

El cociente entre ácido fórmico y benceno alcanza sus valores máximos de ~15 unidades a los 24°S en la zona de Yungay y tiende a una unidad a una distancia de 100 km a los 25°S. Una posible interpretación a este comportamiento es que en la zona de Yungay, los suelos contienen niveles muy bajos de material orgánico y la naturaleza de éste es más bien oxidada, implica que estos suelos tienen niveles muy bajos de bioproductividad.

Realizando la pirolisis a la temperatura más alta utilizada por las naves Vikingo, 500°C, de los suelos de Yungay, no detectamos liberación de compuestos orgánicos. Por lo tanto, hemos identificado una zona en la Tierra con las mismas características encontradas por las naves Vikingo en Marte. No obstante, a 750°C existe una liberación de ácido fórmico y benceno. Hemos estudiado algunos compuestos que pudieran tener este comportamiento y un posible candidato son las sales orgánicas como el benzoato de sodio. Esto significa que la superficie de Marte podría tener material orgánico refractario y no haber sido identificado por la técnica de PI-CG-EM a temperaturas $\leq 500^\circ\text{C}$.

Utilizando PI-CG-EM, hemos comparado los suelos del Desierto de Atacama con los del Desierto de Mojave en California y los del Desierto de la Joya en Perú, y en ningún hemos encontrado una zona tan extrema como Yungay en Atacama donde los niveles de materia orgánica están a nivel de trazas, ya que los bajos niveles detectados para la zona de la Joya sean el resultado de reacciones catalizadas por los minerales presentes en las muestras.

El Desierto de Atacama en Chile es probablemente el mejor análogo de Marte en la Tierra y podría ser utilizado como una plataforma de estudio para preparar nuevas misiones espaciales a Marte en la búsqueda de vida.

Capítulo 7

Perspectivas

Con la investigación de esta tesis se ha identificado un posible análogo de Marte en la Tierra. No obstante, han surgido muchas incógnitas que están más allá del alcance de una tesis de licenciatura y seguramente estos resultados motivarán el desarrollo de más investigaciones en el Desierto de Atacama. Algunas de las interrogantes y/o líneas de investigación se citan a continuación:

Identificar la naturaleza química del material orgánico presente en la zona de Yungay. Esto es importante para desarrollar nuevos protocolos analíticos para la búsqueda de materia orgánica en Marte.

Identificar la naturaleza química del o los oxidante(s) en los suelos reactivos de Yungay. Resulta más fácil identificar a tal(es) oxidante(s) en Atacama que en Marte. El conocimiento adquirido en Yungay será de gran utilidad para identificar al o los oxidantes en el suelo marciano. Es posible que el material orgánico presente en el subsuelo este protegido de la acción de la luz ultravioleta y de oxidantes presentes en la superficie, resultará interesante estudiar el contenido de material orgánico en suelos a diferentes profundidades.

Implementar otras técnicas de análisis del material orgánico del suelo de Yungay que involucre análisis de isótopos de carbono y extracción del material orgánico de la matriz inorgánica.

Determinar qué minerales de hierro pueden interferir en la determinación del material orgánico por medio de la técnica PI-CG-EM.

Anexo

A continuación se muestra las coordenadas de las muestras que se utilizaron para comparar el grado de aridez entre la zona más árida del desierto de Atacama con respecto a los desiertos de Mojave y la Joya.

Tabla A.1. Localización de los puntos de muestreo de la zona más árida del Desierto de Atacama en Chile, están ordenadas de acuerdo al gradiente de precipitación Norte- Sur.

<i>Sitio</i>	<i>Sur</i>	<i>Oeste</i>	<i>Altitud</i>
AT-03-42	24° 3.44'	69°54.64'	
AT-03-43	24° 3.45'	69°54.64'	
AT03-39	24° 3.54'	69°52.18'	
AT03-38	24° 3.84'	69°52.08'	
AT-03-41	24° 3.66'	69°53.09'	
AT-03-40	24° 3.63'	69°52.45'	
AT03-44	24° 3.69'	69°54.49'	
AT03-35	24° 4.00'	69°51.82'	
AT-03-45	24° 4.15'	69°51.85'	1083
AT-03-50	24° 4.45'	69°52.92'	1050

Tabla A.2. Localización de los puntos de muestreo para el desierto de Mojave en California. Ordenados de acuerdo a la longitud Oeste

<i>Sitip</i>	<i>Norte</i>	<i>Oeste</i>	<i>Altitud</i>
MD11-02	35° 24.792'	115°47.500'	1273
MD02-02	36° 21.379'	116°51.177'	30
MD03-02	36° 17.573'	116°25.141'	639
MD04-02	35° 22.448'	116°6.794'	292
MD05-02	35° 23.382'	116°15.658'	514
MD06-02	35° 23.510'	116°16.234'	563
MD07-02	35° 23.317'	116°16.503'	580
MD09-02	34°55.989'	117°19.576'	701
MD10-02	35° 1.488'	118°0.685'	828
MD08-02	35° 1.488'	118°0.685'	828

Tabla A.3. Localización de los puntos de muestreo para el Desierto de la Joya en Peru. Ordenados de acuerdo a la latitud Sur.

<i>Sitio</i>	<i>Latitud Sur</i>	<i>Longitud Oeste</i>	<i>Altitud</i>
PC03-01	17° 55.84'	70° 25.01'	637
PC03-02	17° 47.11'	70° 47.12'	843
PC03-03	17° 29.03'	73° 3.352'	1220
PC03-04	17° 12.53'	71° 15.98'	1402
PC03-05	16° 44.41'	72° 2.46'	1172
PC03-06	16° 44.39'	72° 2.11'	1145
PC03-07	16° 58.60'	72° 46.71'	1045

Capítulo 9

Referencias

- Banin**, A. y Margulies, L. 1983. Simulation of Viking biology experiments suggests smectites not palagonites, as martian soil analogues. *Nature* **305**, 523-525.
- Ballou**, E.V., Wood, P.C., Wydeven, T., Lehwalt, M.E. y Mack, R.E. 1978. Chemical interpretation of Viking Lander 1 life detection experiment. *Nature* **271**, 644-645.
- Bernd** R.T. Simoneit, Summons R.E. y Jahnke L.L. 1998. Biomarkers as tracers for life on early earth and Mars. *Orig. life evol. biosph.* **28**, 475-483.
- Betancourt**,J.L., Latorre, C., Rech, J.A., Quade, J. y Rylander, K.A. 2000. A 22,000 year record of monsoonal Precipitation from Northern Chile's Atacama Desert. *Science*. **289**, 1542-1546.
- Biemann**, K., Oro, J., Toulim III, P. Orgel, L.E., Nier, A.O., Anderson, D.M., Simmonds, P.G., **Flory**, D. , Diaz, A.V., Rushneck, D.R., Biller, J.E. 1976. Search for Organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from Chryse Planitia Region of Mars. *Science*. **194**, 72-76.
- Biemann**, K., Oro, J., Toulim III, P. Orgel, L.E., Nier, A.O., Anderson, D.M., Simmonds, P.G., **Flory**, D. , Diaz, A.V., Rushneck, D.R., Biller, J.E. y Lafleur, A. L. 1977. The search for Organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *J. Geophys. Res.* **82** 4641-4658.
- Biemann**, K. y Lavoie J. M. Jr. 1979. Some final and supporting Experiments Related to the search for organic compounds on the surface of Mars. *J. Geophys. Res.* **84**, 8385-8390.
- Binder** A.B., Arvidson R.E., Guinness E.A., Jones K.L., Morris E.C., Mutch T.A., Pieru D.C. y sagan Carl. 1977. The geology of the Viking lander1 site. *J. Geophys. Res.* **82**, 4439-4451
- Blackburn**, T. R., Holland, H. D. y Ceasar, G.P. 1979. Viking gas exchange reaction: simulation on UV-irradiated manganese dioxide substrate. *J. Geophys. Res.* **84**, 8391-8394

- Bobst** A.L., Lowestein T.K., Jordan T.E., Godfrey L.V., Ku T.L., y Luo S.D. 2001. A 106 Ka paleoclimate record from drill core of the salar de Atacama, northern Chile, *Paleography paleoclimatology peleoecology*, **173**, 21-42.
- Bölke**, J.K., Ericksen G.E. y Revesz K. 1997. Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, USA *Chemical geology*. **136**, 135-152.
- Brack**, A., Horneck, G. y Wynn-Williams D. 2001. Exo/Astrobiology in Europe. Origins of life and evolution of the biosphere. **31**, 459-480.
- Buckman**, H. O. y Brady, N. C. 1991. Naturaleza y propiedades de los suelos: Texto de edafología. UTHEA, México. Edit. Limusa. 590 Pp.
- Bullock**, M. A., Stoker, C.R., Mckay, C. P. y Zent, A. P. 1994. A coupled soil-Atmosphere model of H₂O₂ on Mars. *Icarus*. 107, 142-154.
- Cepeda-Dovala**, J. M. 1991. Química de suelos. Ed. Trillas, México. 168 Pp.
- Cleland** C., E. y Chyba C.. 2002. Defining Life. Orig. life evol. biosph. **32**, 387-393.
- Claridge**, G., G., C. y Campbell I.B. 1968. Origin of nitrate Deposits. *Nature*. **217**, 428-430.
- Clinton** E. Eduard y Neuman E. Linda. On Mars. 1984. Exploration of the Red Planet. 1958-1978. The NASA history series. Scientific and Technical Information, SP-4212. www.history.nasa.gov/SP-4212/
- Constantino** M,T, Arriagada, C., Basso, M., Roperch, P., Cobbold, P., Reich, M. 2005. Late Mesozoic to Paleogene stratigraphy of the Salar de Atacama Basin, Antofagasta, Northern Chile: Implications for the tectonic evolution of the Central Andes. *Tectonophysics*. **399**, 125–154.
- De la Rosa**, J.G.C. 2001. Estudio de radiaciones tipo relámpago en una atmosfera simulada de Titán. Tesis para obtener el grado de maestría. Facultad de Química, UNAM. México.
- Deur-Siftar** D. 1967. Application of pyrolysis-Gas-Chromatography for Characterization of polyolefins. *J. Gas Chrom.* Feb **1967**, 72-76.
- Enciclopedia Ilustrada Cumbre**. 1990. Vol II, pág 154. 14 tomos Edit Cumbre S.A. México.
- Enciclopedia de las Ciencias**. 1987. Tomo 3. Tema Ciencias de la Tierra 2, pág. 34. Edit Grolier internacional. 10 Tomos.
- Ericksen** E. 1983. The Chilean nitrate deposits. *Amer. Scientist*. **70**, 366-374.

- Ernst**, W.G. 2004. Regional crustal thickness and precipitation in young mountain chains. *PAS*. **101**, 14998-15001.
- Everett**, K.G., Gibson, Jr., David, S. McKay, Kathie Thomas-Keptra y Christopher S. Romanek, **1998**. ¿Hay vida en Marte?. *Investigación y Ciencia*. Febrero, 10-17.
- Farouk** E. 1985. Desert and arid lands. Martinus Nijhoff publisher . USA 221pp.
- Fitz**, E. A. P. 1996. Introducción a la ciencia de los suelos. Ed. Trillas. México. 315 Pp.
- García** M.W. 1968. Geología de los Cuadrángulos de Mollendo y la Joya. Servicio de geología minera. Boletín No. 19. Editado por el Servicio de Geología y minería. Lima, Perú. 96 Pp.
- Gómez-Caballero** J., A. y Pantoja-Alor J. 2003. El origen de la vida desde un punto de vista geológico. *Boletín de la Sociedad geológica Mexicana*. Tomo LVI, I. 56-86.
- Horowitz**, N.H., Hobby, G.L. y Hubbard, J.S. 1977. Viking on Mars: the carbon assimilation experiments. *J. Geophys. Res.* **82**, 4659-4662.
- Hubbard**, J.S., Hobby, G.L., Horowitz, N.H., Geiger, P.J. and Morelli F. A. 1970. Measurement of $^{14}\text{CO}_2$ Assimilation in solis: An experiment for the biological exploration of Mars. *App. Microbiology*. **19**, 32-38.
- Hunt**, C.B., and Mabey, D.R., 1966, General geology of Death Valley, California www2.nature.nps.gov/geology/usgsnps/deva/devasalt.html
- Hunten**, D. M. 1979. Possible Oxidant sources in the atmosphere and surface of Mars. *J. Mol. Evol.* **14**, 71-78.
- Jakosky**, B. 1998. The search for life on the others Planets. Cambridge University Press. 321 Pp.
- Jason** A. R., Quade J. y HART W. S. 2003. Isotopic evidence for the source of Ca and S in soil gypsum, anhydrite and calcite in the Atacama Desert, Chile. *Geo. et Cosmochimica Acta*. **67**, 575–586.
- Kasting** J. F., Owen B. Toon y Pollack J.B. 1998. Evolución del clima en los planetas terrestres. *Investigación y Ciencia*. **Febrero**, 48-57.
- Klein**, H.P. 1977. The Viking biological Investigation: general aspects. *J. Geophys. Res.* **82**, 4677-4680.
- Klein**, H.P. 1978. The Viking biological experiments on Mars. *Icarus*. **34**, 666-674.

- Lazcano-Araujo**, A..2003. El origen de la vida: evolución química y evolución biológica.3a. ed. Edit. Trillas. México. 107 Pp.
- Levin**, G.V. Straat, P.A. 1977. Recent results from the Viking labeled released experiment on Mars. *J. Geophys. Res.* **82**, 4663-4667.
- Levin**, G.V. Straat, P.A. 1981. A search for a nonbiological explanation for Viking labeled released experiment life detection experiment. *Icarus.* **45**, 494-516.
- Levinthal** E.C., Jones K.L., Fox Paul and Sagan Carl. 1977. Lander Imaging as a Detector of life on Mars. *J. Geophys. Res.* **82**, 4669-4676.
- Mckay**, Chris P. 1997. The search for life on Mars. *J. Mol. Evol.* **27**: 263–289.
- Mckay**, Chris P., Grunthaner F.J., Lane A.L., Herring M., Bartman R.K., Ksendzov A. Manning C. M., Lamb, Williams R.M., Ricco A.J., Butler M.A., Murray B.C., Quinn R.C., Zent A.P., Klein H.P.; y Levin G.V. 1998. The Mars Oxidant experiment (MOx) for Mars `96. *Planet Space Sci.* **46**,769-777.
- McKay**, Chris P., Friedmann E. Imre, Gómez-Silva B., Cáceres-Villanueva L., Andersen D. T. y **Landheim** R. 2003. Temperature and moisture conditions for life in the extreme Arid Region of the Atacama Desert: Four years of observations including the El niño of 1997-1998. *Astrobiology.* Vol **3**, 2, 393-406.
- Mckay**, Chris P. 2004. What is life- and how do we search for it in other worlds?. *Plosbiology.* **2** **9,302**. 1260-1263.
- Michalski**, G., Böhlke, J.K. and Mark Thiemens. 2004. Long term atmospheric deposition as the source of nitrate and other salts in the Atacama Desert, Chile: New evidence from mass-independent oxygen isotopic compositions. *Geo. et Cosmochimica Acta.* **68**, 4023-4038.
- Murray** B., Malin M.C. y Greeley R.. 1981. Earth like planets: Surface Mercury, Venus, Earth, Moon and Mars. W.H. Freeman and Company. 387pp.
- Musser** G.2004. The spirit exploration. *Scientific American.* **March** 2004. 52-58.
- Myers**, A y Watson, L. 1969. Rapid diagnosis of viral and fungal diseases in plant by Pyrolysis-Gas- liquid Chromatography. *Nature* **223**, 964-965.
- Mutch** T.A., Arvidson R.E., Binder A.B., Guinness E.A., y Morris E.C.. 1977. The geology of the Viking Lander 2 site. *J. Geophys. Res.* **82**, 4452-4467.
- Navarro-González** R. y Castillo-Rojas S. 1995. *Educ. Chem.* **32**, 161.

- Navarro-González** Rafael, Rainey Fred A., Molina Paola, Bagaley Danielle R., Hollen Becky J., José de la Rosa, Small Alanna M., Quinn Richard C., Grunthaner Frank J., Cáceres Luis, Gomez-Silva Benito, y McKay Chris. P.2003. Mars-Like Soils in the Atacama Desert, Chile, and the Dry Limit of Microbial Life. *Science*. **302**, 1018-1021.
- Normand** R. P. 2001. The universal nature of biochemistry. *PNAS*. **98** (3), 805-808.
- Nussinov** M.D., Chernyak Y. B., y Ettinger J.L. 1978. Model of the fine-grain component of martian soil based on Viking lander data. *Nature*. **274**, 859-861.
- Oyama**, V.I. and Berdahl, B.J.1977. The Viking gas exchange experiment result from Chryse and Utopia surface samples. *J. Geophys. Res.* **82**, 4468-4478.
- Owen**, T., Biemann, K., Rushneck, D.R., Biller, J.E., Howarth, D.W. y Lafleur, A.L. 1977. The composition of the atmosphere at the surface of Mars. *J. Geophys. Res.* **82**, 4635—4639.
- Pang**, K.D., Chun, Sandy F.S., Ajello, J.M., Nansheng Zhao y Minjis Liang. Organic and inorganic interpretations of the Martian UV-IR reflectance spectrum. *Nature*. **295**, 43-46.
- Plumb**, Robert C., Tantanayon, R., Libby, M. y Wen Wen Xu. 1989. Chemical model for Viking biology experiments: implications for the composition of the Martian regolith. *Nature*. **338**, 633-635.
- Ponnamperuma**, C., Shimoyama, A., Yamada, M., Hobo, T y Pal, R. 1977. Possible surface reactions on Mars: implications for Viking biology results. *Science*, **455**, 157
- Reiner**, E. 1965. Identification of bacterial strain by Pyrolysis- Gas-Liquid Chromatography. *Nature*, **206**, 1272-1274.
- Reiner**, E., y Ewing, W.H. 1968. Chemotaxonomic studies of some gram negative bacteria by means of Pyrolysis-Gas-liquid Chromatography. *Nature*. **217**, 191-194.
- Reiner**, E. 1967. Studies on differentiation of microorganisms by Pyrolysis- Gas-Liquid Chromatography. *J. Gas Chrom.* **Feb** 1967, 65-67.
- Rover Team**. 1997. Characterization of the Martian Surface Deposits by the Mars Pathfinder Rover, Sojourner. *Science*. **278**, 1765-1767.

- Shorthill**, R. W., Hutton, R.E., Moore II, H. J., Scott, R.F y Spitzer, C. R. 1976a. Physical properties of the Martian Surface from the Viking1 Lander: preliminary results. *Science*. **193**, 805-809.
- Shorthill**, R. W., Hutton, R.E., Moore II, H. J., Scott, R.F., Liebes Jr., Sidney y Spitzer, C. R. 1976b. The soil of Mars (Viking1). *Science*. **194**, 91-97.
- Simmonds**, P.G., Shulman, G. P. y Stembrigde, C. H. 1969. Organic Analysis by Pyrolysis-Gas Chromatography- Mass Spectrometry a candidate experiment for the biological exploration of Mars. *J. Chrom. Sci.* **7**, 36-41.
- Simmonds**, P.G. Whole microorganism studied by Pyrolysis-Gas Chromatography- Mass Spectrometry: significance for extraterrestrial life detection experiments. 1970. *App. Microbiology*. **20**(4), 567-572.
- Tarbuk**, E. J. 1996. The Earth: An introduction to physical geology. Prentice-Hall. 208 Pp.
- Thompson** Louis M. y Troeh Frederick R.1998. Los suelos y su fertilidad. Edit. Reverté. 4ª ed. 256 Pp.
- Toulmin III** Priestley, Bairds A.K., Clark B.C., Keil Klaus, Rose H.J., Christian R.P., Evans P.H. y Kelliher W.C. 1977. Geochemical and mineralogical interpretation of the Viking inorganic chemical results. *J. Geophys. Res.* **82**, 4625-4634.
- Uydess**, I.L. y Vishniac W.V. 1976. Extreme environments: Mechanism of Microbian adaptation . M.R. Heinrich Ed. Academic Press. New York. 205 Pp.
- Wampler**,T.P. 1999. Introduction to pyrolysis-capillar gas chromatography. *J. of chromatography A*. 207-220.
- Yen**, A.S., Kim, S.S, Hecht, M. H., Frant, M.S. y Murray, B. 2000. Evidence that the reactivity of the Martian soil is due to superoxide ions. *Science*, **289**, 1909-1912.
- Zhang** L.S., Wong G.T.F. 1994. Spectrophotometric determination of H₂O₂ in marine waters with Leuco cristal violet. *Talanta* **41**, 2137.
- Zent**, A. P. y Mckay, Chris P. 1994. The chemical reactivity of the martian soil and implications for future missions. *Icarus*. **108**, 146-157.
- Zuber**, M.T.2001. The crust and mantle of Mars. *Nature*. **412**, 220-227.

Capitulo 10

Publicaciones Resultado de esta investigación

ORGANIC CHARACTERIZATION OF ATACAMA SOILS ALONG A NORTH-TO-SOUTH PRECIPITATION GRADIENT

Rafael Navarro-González⁽¹⁾, Paola Molina⁽¹⁾, and Christopher P. McKay⁽²⁾

⁽¹⁾ *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, México. Phone: (52-55) 5622-4674; Fax: (52-55) 5616-2233; E-mail: navarro@nuclecu.unam.mx.*

⁽²⁾ *Space Science Division, NASA-Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035-1000, USA (Phone: (650)-604-6864; Fax: 650-604-6779; E-mail: cmckay@arc.nasa.gov).*

Abstract. The Atacama Desert is one of the driest and oldest deserts of the world that extends along the Pacific coast of South America. We have collected surface soil samples from the driest parts of the Atacama Desert (24°S) to the less arid zones (28°) along a transect at about 70°W. The samples were subjected to flash pyrolysis at 750°C in an inert atmosphere. The resultant gas fragments were separated by gas chromatography and identified by mass spectrometry. The samples from the most arid zones are basically free of organic matter. No organics are detected using scan mode (60-200 m/e) mass spectrometry. Benzene is just barely detectable using selective-ion-monitoring mass spectrometry. We think that the concentration of organics in desert soils can be used as a proxy for habitability. A lack of organics may indicate an oxidizing environment possibly caused by UV radiation similar to conditions expected on Mars.

1. INTRODUCTION

The Atacama Desert in Northern Chile extends along the Pacific Andean slope from the southern border of Peru (18°S) to the South of Copiapó (28°S). This is a hyperarid region due to the cloud barrier effect produced by the Cordillera de la Costa on the West and the Cordillera de los Andes on the East [1]. The mountains in the Cordillera de la Costa are not particularly elevated (*e.g.*, 1000 to 2000 m above sea level); however, the oceanic clouds are not highly convective and cannot penetrate inland due to the generation of a temperature inversion at ~1000 m by the cold, north-flowing Humboldt sea current. In addition a semi-permanent South Pacific Anticyclone limits the influence of winter storm tracks from the south. The highly convective clouds from the tropical and subtropical moisture coming from the east are also intercepted by the Andes (*e.g.*, 5000 to 6000 m above sea level) producing a rain shadow effect. The Atacama is a temperate desert with monthly mean air temperatures in the middle teens. The temperature is remarkably uniform throughout the year; the north-to-south temperature variation is only 2 degrees [2]. The Copiapó river (27°S) marks the southern limit of the

extremely arid desert. The north of Copiapó receives moisture from an occasional fog or a shower event every few decades. The south of Copiapó starts to receive precipitation from the occasional winter incursions of the polar front [3].

Proxy temperature records indicate increased precipitation from El Niño events occurred from 10 to 16 kyr ago but still rains did not penetrate the absolute desert region [4]. A 106 kyr paleoclimate record from a drill core from the Salar de Atacama also indicates episodic wet periods during the past [5]. Geological and soil mineralogical evidence suggest that the extreme arid conditions have persisted in the southern Atacama for 10-15 Myrs [6], making it one of the oldest, if not the oldest desert on Earth. The age and aridity of the Atacama are probably directly responsible for the large nitrate accumulations that are present there. The nitrates are likely to be of atmospheric origin [7] and are not biologically decomposed or leached away by water flow due to the extreme aridity and have accumulated into significant concentrations over the long age of the desert.

The hyperaridity of the Atacama Desert not only serves as an excellent terrestrial analog of most of the Martian surface today but also because climatic conditions in the past favored wetter conditions for both the Atacama and Mars [8]. Therefore, the Atacama region becomes an increasingly important site for the search of chemical signatures as proxies for past or present habitability. Here we described recent findings on the organic chemical properties of soils in the Atacama Desert [9, 10].

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Sampling Sites

Soil samples were collected along a precipitation gradient in a north-to-south transect centered on ~70 W between 24°S and 28°S in October 1997, October 2001, 2002 and April 2003. The sampling sites are identified by the following nomenclature: ATxx-yy; where xx and

yy refer to the year and site sampled, respectively (Fig. 1).

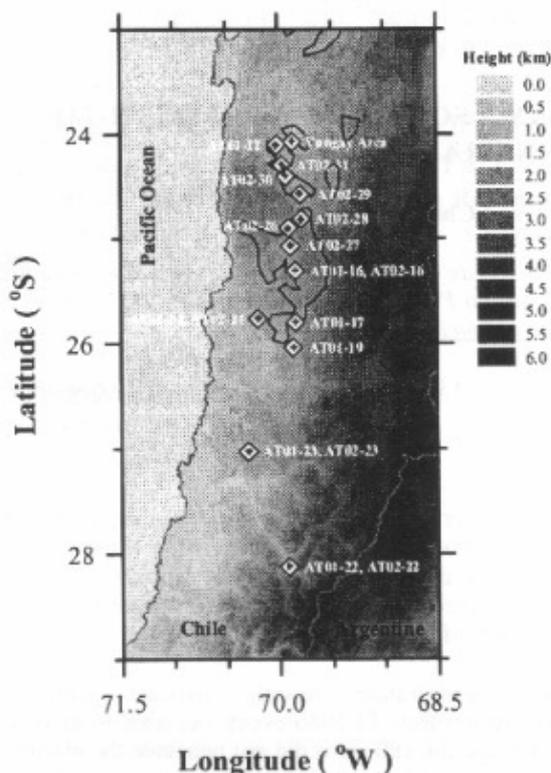


Fig. 1. Digital elevation map of the Atacama Desert in Northern Chile showing the historic nitrate mining sites (black counter lines) and the soil sampling sites. The Yungay area was sampled in the following sites: AT01-03, AT02-03A to AT02-03E, and AT03-33 to AT03-39 [see ref. 8 for geographical coordinates].

2.2 Samples, Controls And Blanks

Approximately 500 g representing a composite of 6 individual nearby sites (~2 m in radius) of the upper 10 cm soil layer were collected using sterile polyethylene scoops and stored in sterile polyethylene (Whirlpak™) bags. The samples were kept at ambient temperature until analysis.

The transect from north-to-south provided a control in that we compared the exact method described below. The "wet" sites provided positive controls for the dry sites and show that the relative lack of detection in the dry areas was not a failure of the method. Blank tests were also run in which no soil was added.

2.3 Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Soil samples were freeze-dried and then were finely grounded with an agate mortar mill. A portion of this

powder (~40 mg) was loaded in a capillary quartz tube and held in place using small plugs of quartz wool. Each tube was then mounted in the center of a platinum coil filament-type pyrolyzer (Pyroprobe 2000 from CDS Analytical, Inc). Atmospheric air was removed from the pyrolysis cavity by flushing a stream of helium (99.9999%) at 60 PSI for 3 min. The material was subjected to a thermal treatment of 200°C for 10 s, then to 750°C with a heating rate of 10 °C/ms, and finally holding this temperature for 60 s. The resulting pyrolyzed gases and volatiles were injected 60 s after pyrolysis into the injection port of the Hewlett Packard (HP) gas chromatograph 5890 series by an automatic six-port gas-sampling valve. The pyrolyzer probe is mounted on the top of the injection port of the gas chromatograph. The pyrolyzer interface and the gas chromatograph injection port were maintained at 250°C. The gas chromatographic column used was a PoraPlot Q fused-silica 25 m long × 0.32 mm I.D. with a 2.5 μm particle trap. The column program temperature was isothermal at 60°C for 2 min, and then a rate of 10°C min⁻¹ up to 240°C, and finally isothermal for 35 min. The carrier gas used was helium with a flow of 1.2 ml min⁻¹. The gas chromatograph is interfaced in parallel with a HP FTIR-detector (model 5965) and a HP quadrupole mass spectrometer (5989B) operating in electron impact mode at 70 eV. The temperatures at the interfaces were at 260°C. The mass analyzer was scanned from m/z 45 to 200 at a scan rate of 4.4 scan/s. The electron impact chamber and the quadrupole were maintained at 250°C and 100°C, respectively.

3. RESULT AND DISCUSSION

Analysis of samples by pyr-GC-MS revealed that the most arid zone of the Atacama, the Yungay area, is depleted of most organic molecules. Only two peaks in the chromatograms corresponding to organic molecules (formic acid and benzene) are detectable (Figs 2, and 3). In contrast, the less arid site, AT01-22, releases a complex mixture of organic compounds upon pyrolysis (Fig 2).

A comparative analysis of this thermal treatment with major classes of biomolecules (proteins, carbohydrates, fatty acids, porphyrins, and DNA) and cell mass of bacteria (*e.g.*, strain AT01-3 isolated from the Atacama Desert) was carried out. Proteins, peptides and free amino acids yield a series of carboxylic acids, saturated nitriles, and saturated, unsaturated and aromatic hydrocarbons; carbohydrates degrade to a series of aliphatic aldehydes, ketones, carboxylic acids, aromatic compounds and furan derivatives; fatty acids pyrolyze to alkanes, alkenes, aromatic compounds, and short chain carboxylic acids; porphyrins degrade to pyrroles; and nucleic acid bases release unsaturated nitriles, and substituted furans. Pyrolysis of Atacama Desert Bac-

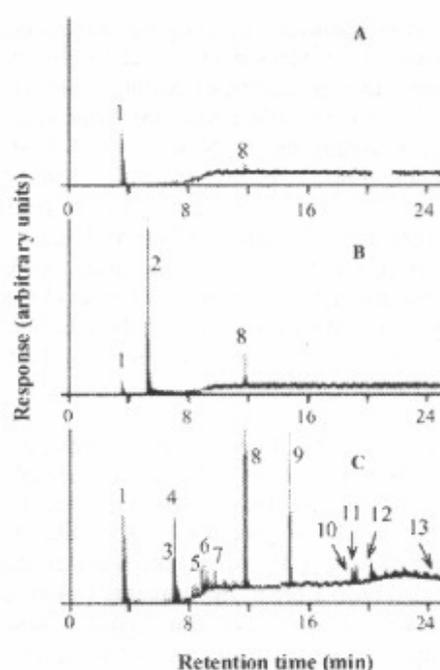


Fig. 2. Reconstructed ion gas chromatograms of the volatile fraction released during flash pyrolysis at 750°C of Atacama Desert soils along the north-to-south precipitation gradient: (A) AT01-03, (B) AT01-16, and (C) AT01-22. Peak identification: 1. Formic acid; 2. Sulfur dioxide; 3. 2-Butene; 4. 1,2-Butadiene; 5. Propenenitrile; 6. 1,3-Pentadiene; 7. 2-Methylfuran; 8. Benzene; 9. Methylbenzene; 10. Ethylbenzene; 11. 1, 2-dimethylbenzene; 12. Styrene; 13. Benzenenitrile. For simplicity only the major peaks are labeled in the chromatogram but the following chemical groups were formed by the thermal degradation treatment: alkanes, alkenes, dienes, alcohols, aldehydes, ketones, ethers, carboxylic acids, saturated and unsaturated nitriles, amines, alkyl-hydrazines, aromatic, N- and O-heterocycles.

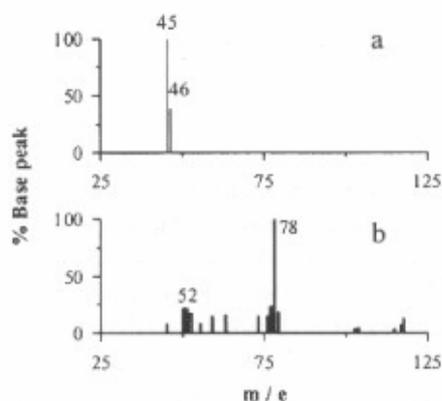


Fig. 3. Mass spectra pattern of (a) formic acid and benzene released pyrolytically in soil samples from AT01-03.

teria isolates (e.g., strain AT01-3) releases a mixture of all the above classes of organic compounds. It was concluded that AT01-22 contains bacteria and/or all of the major classes of biomolecules at levels within the detection limits of the pyr-GC-MS protocol applied.

The two characteristic compounds released by all pyrolysates from the Atacama Desert are formic acid, a highly oxidized organic compound, and benzene, a thermally stable aromatic compound. These two compounds are typically released by the thermal treatment of monocarboxylic acids, polycarboxylic acids, carbohydrates, polysaccharides, amino acids and proteins.

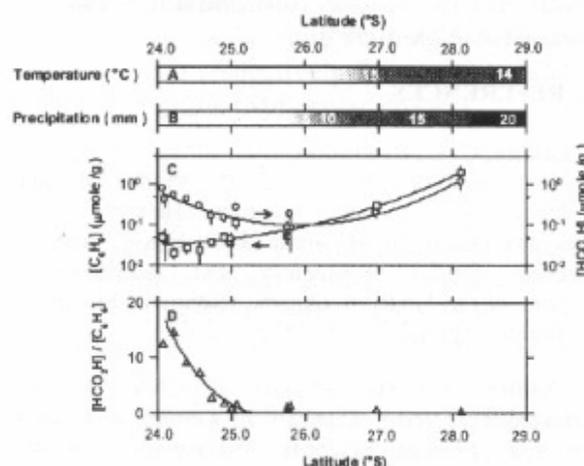


Fig. 4. Characteristic meteorological and chemical profiles of soils along the Atacama Desert: (A) mean annual air temperature, (B) mean annual precipitation, (C) organics released by pyr-GC-MS, and (D) ratio of formic acid to benzene in pyrolyzed soils.

Formic acid is present at concentrations of $\sim 1 \mu\text{mole g}^{-1}$ in the Yungay area, then decreases by an order of magnitude at 26°S, and increases again in the less arid zone (Fig 4C). In contrast benzene is present at trace levels ($\sim 0.01 \mu\text{mole g}^{-1}$) at $\sim 24^\circ\text{S}$ with its concentration increasing to $\sim 1 \mu\text{mole g}^{-1}$ in the less arid zone ($\sim 28^\circ\text{S}$). The ratio between formic acid and benzene reaches its highest value (≥ 12 units) in the Yungay area, and then sharply drops to ≤ 0.3 from 25°S to 28°S (Fig 4, D). A high formic acid/benzene ratio indicates that the organic matter present in the region is oxidized, possibly composed of refractory organics such as aliphatic and aromatic mono- and polycarboxylic acids.

4. CONCLUSIONS

Our results indicate that in extremely arid soils there are low levels of organic material, and the organic material present appears to have been subject to oxidation. It is

MARS-LIKE SOILS IN THE YUNGAY AREA, THE DRIEST CORE OF THE ATACAMA DESERT IN NORTHERN CHILE

RAFAEL NAVARRO-GONZÁLEZ¹, FRED A. RAINEY², PAOLA MOLINA¹, DANIELLE R. BAGALEY², BECKY J. HOLLEN², JOSÉ DE LA ROSA¹, ALANNA M. SMALL², RICHARD C. QUINN³, FRANK J. GRUNTHANER⁴, LUIS CÁCERES⁵, BENITO GOMEZ-SILVA⁶, ARNAUD BUCH⁷, ROBERT STERNBERG⁷, PATRICE COLL⁷, FRANCOIS RAULIN⁷, AND CHRISTOPHER P. MCKAY⁸,

¹Laboratorio 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, México; ²Department of Biological Sciences, 202 Life Sciences Building, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803, USA; ³SETI Institute, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035-1000, USA; ⁴Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 91109, USA; ⁵Instituto del Desierto y Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antofagasta, PO BOX 170, Antofagasta, Chile; ⁶Instituto del Desierto y Unidad de Bioquímica, Departamento Biomédico, Facultad Ciencias de la Salud, Universidad de Antofagasta, PO BOX 170, Antofagasta, Chile; ⁷Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR CNRS 7583, Universités Paris 12 & Paris 7, CMC, 61 Avenue du Général de Gaulle F 94010 Créteil Cedex, France; and ⁸Space Science Division, NASA-Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035-1000, USA.

1. Introduction

The data obtained from the Viking lander's analyses of soils on Mars were unexpected. First, was the finding that when soil samples were exposed to water vapor in the gas exchange experiment (GE) there was rapid release of molecular oxygen, at levels of 70-770 nmole g⁻¹ (Oyama and Berdahl, 1977). The next puzzling result was that organic material in the labeled release experiment (LR) was consumed as would be expected if life would have been present (Levin and Straat, 1977). Lastly, there were no organic materials at levels of part-per-billion (ppb), as measured by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (pyr-GC-MS) detected (Biemann *et al.*, 1977); which were in apparent contradiction with the presence of life as detected by the LR experiment. The reactivity of the martian soil is currently believed to result from the presence of one or more inorganic oxidants (*e.g.*, superoxides, peroxides, or

peroxynitrates) at the part-per-million (ppm) level. The absence of organics in the soils results from their oxidation by such oxidants and/or direct ultraviolet radiation damage (McKay *et al.*, 1998).

We described here recent findings on the chemical and microbiological properties of soils in the Atacama Desert (Navarro-González *et al.*, 2003), an environment that serves as a model for Mars. The Atacama is an extreme, arid, temperate desert that extends from 20°S to 30°S along the Pacific coast of South America (Miller, 1976; Arroyo *et al.*, 1988; McKay *et al.*, 2003). The extreme aridity is due to the combined effects of a high pressure system located on the western Pacific Ocean, the drying effect of the cold north-flowing Humboldt ocean current, the oceanic cloud barrier effect of the Cordillera de la Costa, and the rain shadow effect of the Cordillera de Los Andes intercepting precipitation from the Intertropical Convergence (Arroyo *et al.*, 1988; Navarro-González *et al.*, 2003). The Copiapó river (27°S) marks the southern limit of the extremely arid desert. The area north of Copiapó receives moisture from an occasional fog or a shower event every few decades (Arroyo *et al.*, 1988). The region south of Copiapó starts to receive precipitation from the occasional winter incursions of the polar front (Arroyo *et al.*, 1988). Proxy temperature records indicate increased precipitation from El Niño events occurred from 10 to 16 kyr ago; however, rains did not penetrate the absolute desert region (Betancourt *et al.*, 2000). In addition, a 106 kyr paleoclimate record from a Salar de Atacama drill core also indicates episodic wet periods (Bobst, *et al.*, 2001). Geological and soil mineralogical evidence suggest that the extreme arid conditions have persisted in the southern Atacama for 10-15 Myrs (Ericksen, 1983), making it one of the oldest, if not the oldest desert on Earth.

2. Sampling Collection Sites

Approximately 500 g representing a composite of 6 individual nearby sites (~2 m in radius) of the upper 10 cm soil layer were collected using sterile polyethylene scoops and stored in sterile polyethylene (Whirlpak™) bags. The samples were kept at ambient temperature until analysis. The soil samples were collected in the driest core of the Atacama Desert, named the Yungay area. This area was sampled in the following sites: **AT01-03**, **AT02-03A** (S 24° 4' 9.6", W 69° 51' 58.8"), **AT02-03B** (S 24° 4' 11.1", W 69° 51' 58.1"), **AT02-03C** (S 24° 4' 8.9", W 69° 51' 54.5"), **AT02-03D** (S 24° 4' 7.1", W 69° 51' 57.7"), **AT02-03E** (S 24° 4' 8.3", W 69° 52' 50.1"), **AT01-12** (S 24° 6' 10.2", W 70° 1' 9.7"), **AT03-33** (S 24° 4' 6.8", W 69° 51' 58.1"), **AT03-34** (S 24° 4' 6.2", W 69° 51' 48.4"), **AT03-35** (S 24° 4' 0.4", W 69° 51' 49.7"), **AT03-36** (S 24° 3' 50.2", W 69° 51' 51.2"), **AT03-37** (S 24° 3' 44.0", W 69° 51' 53.3"), **AT03-38** (S 24° 3' 38.8", W 69° 52' 5.3"), **AT03-39** (S 24° 3' 33.0", W 69° 52' 11.3"). For comparison a less arid site with vegetation was also studied: **AT01-22**, **AT02-22** (S 28° 7' 4.5", W 69° 55' 8").

The samples from the less arid site provided a control in that we used exactly the same methods. The "wet" sites provided positive controls for the dry sites and show that the relative lack of detection in the dry areas was not a failure of the methods. Blank tests were also run simultaneously with all methods in which no soil was added to each assay.

3. Results and Discussion

3.1 PYR-GC-MS

Analysis of samples by pyr-GC-MS at 750°C under an inert atmosphere revealed that the most arid zone of the Atacama, the Yungay area, is depleted of most organic molecules. Only two peaks in the chromatograms corresponding to organic molecules (formic acid and benzene) are detectable. Formic acid and benzene are present at concentrations of $\sim 1 \mu\text{mole g}^{-1}$, and $\sim 0.01 \mu\text{mole g}^{-1}$, respectively. The ratio between formic acid and benzene has a high value (≥ 12 units) indicating that the organic matter present in the region is oxidized, possibly composed of refractory organics such as aliphatic and aromatic mono- and polycarboxylic acids.

3.2. CHEMICAL DERIVATIZATION-GC-MS

Refractory organics present in the soil were extracted at 60°C in ethanol by sonication (Buch et al., 2003). Then the supernatant was filtered on a 10 μm MoBiTec filter and the solvent evaporated to dryness under nitrogen at 40°C. The dry residue was then exposed to N,N-methyl-tert-butyl(dimethyl-silyl)trifluoroacetamide in dimethylformamide using pyrene as an internal standard. The resultant volatile compounds were analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry using a polar polydimethylsiloxane column. The results of these analyses indicated that there are no free amino acids ($< 10^{-4} \mu\text{mole g}^{-1}$) in the Yungay area. The only organic compounds detected were aliphatic monocarboxylic ($\sim 10^{-3} \mu\text{mole g}^{-1}$) and dicarboxylic acids ($< 10^{-4} \mu\text{mole g}^{-1}$), and aromatic monocarboxylic acids ($\sim 10^{-3} \mu\text{mole g}^{-1}$). These results support Benner's view of the missing organics by the Viking landers due to the lower pyr-GC-MS temperature, e.g., 500°C (Benner et al., 2000). However, under our experimental pyr-GC-MS conditions (750°C), these organic compounds would have been degraded to formic acid and benzene at detectable levels.

3.3. DETECTION OF HETEROTROPHIC BACTERIA AND DNA

Soil samples from the Yungay area were studied for the presence of viable heterotrophic microorganisms by serial dilution plating on a number of artificial culture media with both low (1/10 and 1/100) strength Plate Count Agar (PCA) and high nutrient single strength PCA media. The samples contain levels of heterotrophic bacteria below the detection limits of dilution plating. In many cases no bacterial colonies were observed at any dilutions on any of the nutrient media used for plating of these samples. Extensive plating with up to 100 replicates of samples AT01-03 and AT02-03 and a sample from a similar site in the same region (AT01-12) provided less than ten bacterial colonies in total. These data indicate that the Yungay area contains extremely low levels of heterotrophic bacteria. It was considered that there would be microorganisms entering this environment from the atmosphere, however, they were not detected in the soil samples analyzed. Air samples were collected at site AT02-03 in order to determine the load of culturable microorganisms entering this environment from the atmosphere. However, no culturable heterotrophic bacteria were obtained from the air

samples collected in the Yungay area indicating the lack of a local source of airborne bacteria. Since only a small percentage of soil microorganisms can be cultured, DNA was extracted from the soil to construct 16S rRNA gene sequence clone libraries for the soil samples of the Yungay area. However, there was surprisingly no recoverable DNA in the Yungay soil samples studied. Contrary to results obtained in other regions of the Atacama, no DNA was recovered from these core region soil samples using a number of established DNA extraction procedures. The lack of recoverable DNA substantiates the absence of culturable bacteria in many of the core region soils.

3.4. EXPERIMENTS ON THE TOXICITY OF THE SOIL

The pH of the soils is in the range 5.5 to 8.6 indicating that extreme soil pH values are not the cause of the low microbial numbers found in the most arid zone, the Yungay area. Further studies were conducted to determine if the soil from the Yungay area was toxic for the growth of microorganisms. The soil from AT02-03A (most arid zone) was mixed with the soil from the less arid site, AT02-22 (which contains about 10^6 colony forming units per gram, CFU/g), in the following ratios 1:2, 1:1, and 2:1; and then plated on 1/10 strength PCA to determine the CFU/g number. The CFU/g values for these soil mixtures were not reduced by more than the expected dilution factor, suggesting that the soil AT02-03A is not toxic.

3.5. LR EXPERIMENT

In order to understand the reactivity of the soils, we performed a modified version of the Viking LR experiment (Levin and Straat, 1977) with a GC-MS detection system. In one procedure desert soil was incubated for several days in an aqueous solution containing ^{13}C -labeled sodium formate. A significant fraction (3-12 μmole) of the formic acid added (~ 50 μmole) was decomposed in the Yungay area (samples AT02-03A to AT02-03E) even where no culturable heterotrophic organisms were detected. This oxidation of formate to $^{13}\text{CO}_2$ could be attributable to either abiotic or biological activity or both. However, formate was selected as it is thought to be the only substrate oxidized in the Viking LR experiment (Levin and Straat, 1977). To distinguish between any abiotic vs biological activity, another set of experiments were performed in which desert soil was incubated for several days in an aqueous mixture of two ^{13}C -labeled chiral substrates: sodium alanine and glucose. Different combinations of these enantiomers were used so that any microorganisms present in the soil could (L-alanine + D-glucose) or could not (D-alanine + L-glucose) carry out metabolism. The LR response of the enantiomeric mixtures of alanine and glucose showed equal quantities of $^{13}\text{CO}_2$ (~ 0.4 μmole) released from both D-alanine+L-glucose and L-alanine+D-glucose mixtures in the Yungay area and were three orders of magnitude higher than those measured in the blank experiments; therefore, any biological explanation for the reactivity of the soil in this part of the desert can be ruled out. Degradation of the ^{13}C -labeled molecules was observed in the presence of hydrogen peroxide and sodium peroxide in control experiments while no reactivity was observed in the presence of nitrates.

3.6. SEARCH FOR OXIDANTS IN THE SOIL

The E_h of several Atacama Desert samples were oxidizing with values ranging from 365 to 635 mV. We performed chemical assays for superoxides and hydrogen peroxide because these are the most plausible oxidants and are those suggested as explanations for the reactivity seen by the Viking landers (McKay *et al.*, 1998). They were determined by measuring the absorbance of crystal violet at 592 nm at pH 4, formed by the oxidation of leuco crystal violet by H_2O_2 and/or O_2^{2-} in the presence of the enzyme horseradish peroxidase (Zhang and Wong, 1994). Our results rule out these oxidants as the cause of the reactivity seen at the Yungay area because the concentrations are too low (0.05-0.14 ppm) to explain our results. Nitrates present in the soil were reduced to nitrite using powdered cadmium. The nitrite was then determined by diazotizing sulfanilamide and coupling with N-(1 naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride to form a highly colored azo dye which was measured colorimetrically (Navarro-González and Castillo-Rojas, 1995). Nitrates were found to be present in the soil in high levels (10-140 ppm) but they alone are not oxidizing enough to account for the reactivity seen in our samples. Nitrates may lead to the formation of peroxonitrite (NOO_2^-) and this has been suggested as a possible martian oxidant (Plumb *et al.*, 1989). However the nitrate concentrations needed are in the percent level, much higher than in the Atacama. Thus, while our results show the presence of a strong oxidant in the soils in the Yungay area, the nature of the oxidant remains unexplained (Navarro-González *et al.*, 2003). Photochemical reactions initiated by sunlight continually produce oxidants in the lower atmosphere and surface. However, in most soils biological production of reduced organic material completely dominates the net redox state of soils. If biological production is less than the photochemical production of oxidation then the soil will become oxidizing. The transition from biologically dominated soils to photochemically dominated soils appears to be abrupt. Whichever process dominates will shift the redox state in one direction or another. In the Atacama there is a gradual decline in biological activity as conditions became drier, yet near the extreme arid region there is an abrupt transition to very low bacterial levels and low organic content. A gradual decline in biological activity is observed as conditions become more arid, and in the vicinity of the core arid region there is an abrupt transition to very low bacterial levels and low organic content.

4. Conclusion

It is improbable that the high UV flux would have caused the oxidizing conditions found at the site which is only 1 km above sea level. The Atacama desert's location and therefore it's extreme aridity must inhibit the biological production of reductants and could in fact increase the survival of photochemically produced oxidants. Microbiological findings suggest that in the core region of the Atacama, we have found the limit of microbial survival in extremely desiccated environments. Since photochemical processes dominate in the core region of the Atacama Desert, we find almost no microorganisms, low levels of organic material, and the organic material present appears to have been subject to oxidation. The labeled-release experiments

point to the presence of, as yet unidentified, oxidants in the soil. Many properties of these Atacama soils are analogous to the soils of Mars based on the current knowledge. These terrestrial soils provide an accessible resource for testing new instrumentation and experiments for use in future Mars exploration (Navarro-González *et al.*, 2003).

5. Acknowledgements

We acknowledge support from NASA ASTEP and BSRP, the National Autonomous University of Mexico (DGAPA-IN19999 and IN101903), the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACYT No. 32531-T and F323-M9211), NASA-Ames/ LSU Cooperative Agreement (NCC 2-5469), the National Science Foundation (Award DEB 971427), the University of Antofagasta, and the National Center of Scientific Research of France.

6. References

- Arroyo, M.T.K., Squeo, F.A., Armesto, J.J., and Villagran, C. (1988) Effects of aridity on plant diversity in the northern Chile Andes: results of a natural experiment. *Annals of the Missouri Botanical Garden*, **75**, 55-78.
- Benner, S.A., Devine, K.G., Matveeva, L.N., and Powell, D.H. (2000) The Missing organic Molecules on Mars. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97**, 2425-2430.
- Betancourt, J.L., Latorre, C., Rech, J.A., Quade, J., and Rylander, K.A. (2000) A 22,000-Year Record of Monsoonal Precipitation from Northern Chile's Atacama Desert. *Science* **289**, 1542-1546.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin III, P., Orgel, L.E., Nier, A.O., Anderson, D.M., Simmonds, P.G., Flory, D., Diaz, A.V., Rushneck, D.R., Biller, J.E., and LaFleur, A.L. (1977) The Search for Organic Substances and Inorganic Volatile Compounds in the Surface of Mars. *J. Geophys. Res.* **30**, 4641-4658.
- Bobst, A.L., Lowenstein, T.K., Jordan, T.E., Godfrey, L.V., Ku, T.-L., and Luo, S. (2001) A 106ka Paleoclimate Record from Drill Core of the Salar de Atacama, Northern Chile. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.* **173**, 21-42.
- Buch, A., Sternberg, R., Meunier, D., Rodier, C., Laurent, C., Raulin, F., Vidal-Madjar, C. (2003) Solvent Extraction of Organic Molecules of Exobiological interest for in situ analysis of the Martian Soil. *J. Chromatogr.* (in press).
- Erickson, G.E. (1983) The Chilean Nitrate Deposits. *Amer. Scientist* **71**, 366-374.
- Levin, G.V. and Straat, P.A. (1977) Recent Results from the Viking Labeled release Experiment on Mars. *J. Geophys. Res.* **82**, 4663-4667.
- McKay, C.P., Grunthaner, F.J., Lane, A.L., Herring, M., Bartman, R.K., Ksendzov, A., Manning, C.M., Lamb, J.L., Williams, R.M., Ricco, A.J., Butler, M.A., Murray, B.C., Quinn, R.C., Zent, A.P., Klein, H.P. and Levin, G.V. (1998) The Mars Oxidant Experiment (MOx) for Mars'96. *Planet Space Sci.* **46**, 769-777.
- McKay, C.P., Friedmann, E.I., Gómez-Silva, B., Cáceres-Villanueva, L., Andersen, D.T., and Landheim, R. (2003) Temperature and moisture Conditions for Life in the Extreme Arid Region of the Atacama: Four Years of observations Including the El Niño of 1997-1998. *Astrobiology* **3**, 393-406.
- Miller, A. (1976) The Climate of Chile, In: W. Schwerdtfeger (ed.) *Climates of Central and South America*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 113-145.
- Navarro-González, R. and Castillo-Rojas, S. (1995) Lightning strikes. A simple undergraduate experiment, demonstrating the lightning-induced synthesis of NO_x in the atmosphere. *Educ. Chem.* **32**, 161-162.
- Navarro-González, R., Rainey, F.A., Molina, P., Bagaley, D.R., Hollen, B.J., de la Rosa, J., Small, A.M., Quinn, R.C., Grunthaner, F.J., Cáceres, L., Gomez-Silva, B. and McKay, C.P. (2003) Mars-Like Soils in the Atacama Desert, Chile, and the Dry Limit of Microbial Life. *Science* **302**, 1018-1021.
- Oyama, V.I., and Berdahl, B.J. (1977) The Viking Gas Exchange Experiment Results from Chryse and Utopia Surface Samples. *J. Geophys. Res.* **82**, 4669-4676.
- Plumb, R.C., Tantonon, R., Libby, M., and Xu, W.W. (1989) Chemical Model for Viking Biology Experiments: Implications for the Composition of the martian Regolith. *Nature* **338**, 633-635.
- Zhang, L.S., and Wong, G.T.F. (1994) Spectrophotometric determination of H₂O₂ in Marine Waters with Leuco Crystal Violet. *Talanta* **41**, 2137-2145.

References and Notes

1. D. P. DiVincenzo, D. Loss, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 202 (1999).
2. M. A. Nielsen, I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge, New York, 2000).
3. D. P. DiVincenzo, D. Bacon, J. Kempe, G. Burkard, K. B. Whaley, *Nature* **408**, 339 (2000).
4. G. Burkard, H.-A. Engel, D. Loss, *Fortschr. Phys.* **48**, 965 (2000).
5. M. Dube, P. C. E. Stamp, *Chem. Phys.* **268**, 257 (2001).
6. S. C. Benjamin, S. Bose, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 247901 (2003).
7. M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **410**, 789 (2000).
8. F. Meier, J. Levy, D. Loss, *Phys. Rev. B* **68**, 134417 (2003).
9. D. N. Hendrickson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2455 (1992). The present compound was prepared by the same procedure, but crystallized from dichloromethane/diethyl ether/hexanes, instead of acetonitrile.
10. G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **25**, 66 (2000).
11. D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **42**, 268 (2003).
12. W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Nature* **416**, 406 (2002).
13. M. M. Mola, S. Hill, P. Goy, M. Gross, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 186 (2000).
14. R. S. Edwards *et al.*, *Polyhedron* **22**, 1911 (2003).
15. K. Park, M. A. Novotny, N. S. Dalal, S. Hill, P. A. Rikvold, *Phys. Rev. B* **65**, 14426 (2002).
16. S. Hill *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 224410 (2002).
17. W. Wernsdorfer, personal communication.
18. A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance* (Oxford Univ. Press, Oxford, 2001).
19. W. S. Warren, N. Gershenfeld, I. Chuang, *Science* **277**, 1688 (1997).
20. We thank W. Wernsdorfer for useful discussion. This work was supported by the NSF and by Research Corporation.

5 August 2003; accepted 6 October 2003

Mars-Like Soils in the Atacama Desert, Chile, and the Dry Limit of Microbial Life

Rafael Navarro-González,^{1,2*} Fred A. Rainey,³ Paola Molina,¹ Danielle R. Bagaley,³ Becky J. Hollen,³ José de la Rosa,¹ Alanna M. Small,³ Richard C. Quinn,^{4,5} Frank J. Grunthner,⁶ Luis Cáceres,⁷ Benito Gomez-Silva,⁸ Christopher P. McKay⁵

The Viking missions showed the martian soil to be lifeless and depleted in organic material and indicated the presence of one or more reactive oxidants. Here we report the presence of Mars-like soils in the extreme arid region of the Atacama Desert. Samples from this region had organic species only at trace levels and extremely low levels of culturable bacteria. Two samples from the extreme arid region were tested for DNA and none was recovered. Incubation experiments, patterned after the Viking labeled-release experiment but with separate biological and nonbiological isomers, show active decomposition of organic species in these soils by nonbiological processes.

The results of the Viking lander analyses of soils on Mars are puzzling in three respects. First is the absence of organic materials at the level of parts-per-billion (ppb), as measured by pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry (pyr-GC-MS) (1, 2). The second unexpected result is the rapid release of molecular oxygen, at levels of 70 to 770 nmol g⁻¹, when soil samples were exposed to water vapor in the gas exchange experiment (3).

The third puzzling result is that organic material in the labeled-release (LR) experiment was consumed as expected if life were present (4) (supporting online text). However, the presence of life is in apparent contradiction with the results from pyr-GC-MS. Currently, the most widely accepted explanation for the reactivity of the martian soil is the presence of one or more inorganic oxidants (such as superoxides, peroxides, or peroxy-nitrates) at the parts-per-million (ppm) level, whereas the lack of organics can be explained by their oxidation because of the presence of such oxidants and/or by direct ultraviolet radiation damage (5) (supporting online text).

We report here results of studies on the soils in the Atacama Desert, an environment that serves as a model for Mars. The Atacama is an extreme, arid, temperate desert that extends from 20°S to 30°S along the Pacific coast of South America (6–9) (supporting online text). Soil samples were collected along the precipitation gradient in a north-to-south transect centered on ~70°W between 24°S and 28°S (Fig. 1). They were analyzed (10) for organic matter by pyr-GC-MS at 750°C under an inert atmosphere and for the presence of viable heterotrophic microorganisms by serial dilution plating on a number of

artificial culture media that contained high and low nutrient levels. The diversity of the bacterial communities in a number of the samples was investigated by isolation of the total DNA, then polymerase chain reaction (PCR) amplification and sequence determination of the 16S ribosomal RNA (rRNA) genes recovered.

Analysis of samples by pyr-GC-MS revealed that the most arid zone of the Atacama, the Yungay area, is depleted of most organic molecules. Only two peaks in the chromatograms corresponding to organic molecules (formic acid and benzene) are detectable (figs. S1 and S2). In contrast, a less arid site, AT01-22, releases a complex mixture of organic compounds on pyrolysis (fig. S2). We carried out a comparative analysis by pyr-GC-MS with major classes of biomolecules (proteins, carbohydrates, fatty acids, porphyrins, and DNA) and bacterial mass (e.g., strain AT01-3 isolated from the Atacama Desert) (supporting online text). We concluded that site AT01-22 contains bacteria and/or all of the major classes of biomolecules at levels within the detection limits of the pyr-GC-MS protocol applied.

The two characteristic compounds released by all pyrolysates are formic acid, a highly oxidized organic compound, and benzene, a thermally stable aromatic compound. These two compounds are typically released by the thermal treatment of monocarboxylic acids, polycarboxylic acids, carbohydrates, polysaccharides, amino acids, and proteins. Formic acid is present at concentrations of ~1 μmol g⁻¹ in the Yungay area, then decreases by an order of magnitude at 26°S and increases again in the less arid zone (Fig. 2C). In contrast, benzene is present at trace levels (~0.01 μmol g⁻¹) at ~24°S, with its concentration increasing to ~1 μmol g⁻¹ in the less arid zone (~28°S). The ratio between formic acid and benzene reaches its highest value (≥12 units) in the Yungay area, and then sharply drops to ≤0.3 from 25°S to 28°S (Fig. 2D). A high formic acid/benzene ratio indicates that the organic matter present in the region is oxidized and possibly composed of refractory organics such as aliphatic and aromatic mono- and polycarboxylic acids.

¹Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-543, Mexico City, 04510, Mexico. ²Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques, Unité Mixte de Recherche CNRS 7583, Universités Paris 12 et Paris 7, 61 Avenue du Général de Gaulle, F 94010 Créteil Cedex, France. ³Department of Biological Sciences, 202 Life Sciences Building, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803, USA. ⁴SETI Institute, ⁵Space Science Division, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035–1000, USA. ⁶NASA Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA 91109, USA. ⁷Instituto del Desierto y Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, ⁸Instituto del Desierto y Unidad de Bioquímica, Departamento Biomédico, Facultad Ciencias de la Salud, Universidad de Antofagasta, Post Office Box 170, Antofagasta, Chile.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: navarro@nuclecu.unam.mx

The levels of organics released at 750°C from pyr-GC-MS are above the Viking GC-MS reported detection limits for most compounds (1, 2). Therefore additional experiments were performed at 500°C, the highest temperature used by the Viking landers (1, 2). This resulted in a reduction by a factor of 4 in formic acid and no release of benzene from the most arid sample (AT-02-03A) and 20-fold and 100-fold reductions in formic acid and benzene, respectively, in the less arid sample (AT02-22). Consequently, metastable organics (such as salts of aromatic and aliphatic mono- and polycarboxylic acids) may be present in the martian soils but would not have been detected by the Viking landers, because of the lower pyr-GC-MS temperature (500°C) (11, 12). Under our experimental conditions (750°C), organic compounds would have been degraded to formic acid and benzene at detectable levels.

We determined the total viable counts of culturable heterotrophic bacteria in soil samples from the transect (Fig. 2E) as well as in the coastal desert. We compared these to two samples from the Sonoran Desert. In general, the numbers of culturable heterotrophic bacteria increased along the north-to-south precipitation gradient (supporting online text). This trend is consistent with the increasing levels of benzene released on pyr-GC-MS of soils (Fig. 2C). At the southern end of the gradient sampled, the total heterotrophic bacterial counts do not reach the levels found in the less arid Sonoran Desert sample. The coastal desert sample site AT97-3 has elevated levels [10^3 to 10^4 colony-forming units per gram (CFU/g)] of heterotrophic bacteria compared to sample site AT01-03. The samples from the Yungay area contain levels of heterotrophic bacteria below the detection limits of dilution plating. In many cases, no bacterial colonies were observed at any dilutions on any of the nutrient media used for plating of these samples. Extensive plating with up to 100 replicates of samples AT01-03 and AT02-03 and a sample from a similar site in the same region (AT01-12) provided less than 10 bacterial colonies in total (supporting online text). These data indicate that the Yungay area contains extremely low levels of heterotrophic bacteria. We considered that microorganisms could enter this environment from the atmosphere; however, such microorganisms were not detected in the soil samples analyzed. Air samples were collected at site AT02-03 in order to determine the load of culturable microorganisms that enter this environment from the atmosphere. However, no culturable heterotrophic bacteria were obtained from the air samples collected in the Yungay area, indicating the lack of a local source of airborne bacteria (supporting online text).

The pH of the soils is in the range 5.5 to 8.6, indicating that extreme soil pH values are not the cause of the low microbial numbers found in the most arid zone. Further studies were conducted to determine if the soil from the Yungay area was toxic for the growth of microorganisms. The soil from AT02-03A (in the most arid zone) was mixed with the soil from the less arid site, AT02-22, in the ratios 1:2, 1:1, and 2:1, and then plated on 10% plate count agar to determine the CFU/g number. The CFU/g values for these soil mixtures were not reduced by more than the expected dilution factor (supporting online text), suggesting that the AT02-03A soil is not toxic.

Because only a small percentage of soil microorganisms can be cultured, we assembled and analyzed 16S rRNA gene sequence clone libraries, each comprising ~75 16S rRNA gene PCR products for the environmental samples AT01-16, AT01-17, AT01-19, AT01-22, AT01-23, AT97-3, and Mojave sample LRH01-07. Attempts to construct such libraries from samples collected at the Yungay area were unsuccessful. There was no recoverable DNA in the two Yungay soil samples studied (supporting online text).

The degree of bacterial diversity detected at each site was measured as the number of novel taxa detected within the group of 16S

rRNA clones examined. The level of diversity was found to increase from north-to-south along the precipitation gradient. For the five samples within the central desert area of the Atacama Desert (AT01-16, AT01-17, AT01-19, AT01-22, and AT01-23), the numbers of distinct taxonomic units ranged from 6 to 26 within the 75 16S rRNA genes examined at each site. The number of distinct taxonomic units observed for the coastal desert sample was 35, showing that increased moisture availability not only influences the amount of culturable bacteria but also the diversity of the total bacterial community. By comparison, the sample studied from the Mojave Desert contained 48 distinct taxonomic units within the 75 16S rRNA gene sequences recovered and studied.

In order to understand the reactivity of the soils, we performed a modified version of the Viking LR experiment (10). In one procedure, desert soil was incubated for several days in an aqueous solution that contained ^{13}C -labeled sodium formate. Any oxidation of formate to $^{13}\text{CO}_2$ could be attributable to either abiotic or biological activity or both. However, we selected formate because it is thought to be the only substrate oxidized in the Viking LR experiment (4) (supporting online text). To distinguish between any abiotic or biological activity, another set of ex-

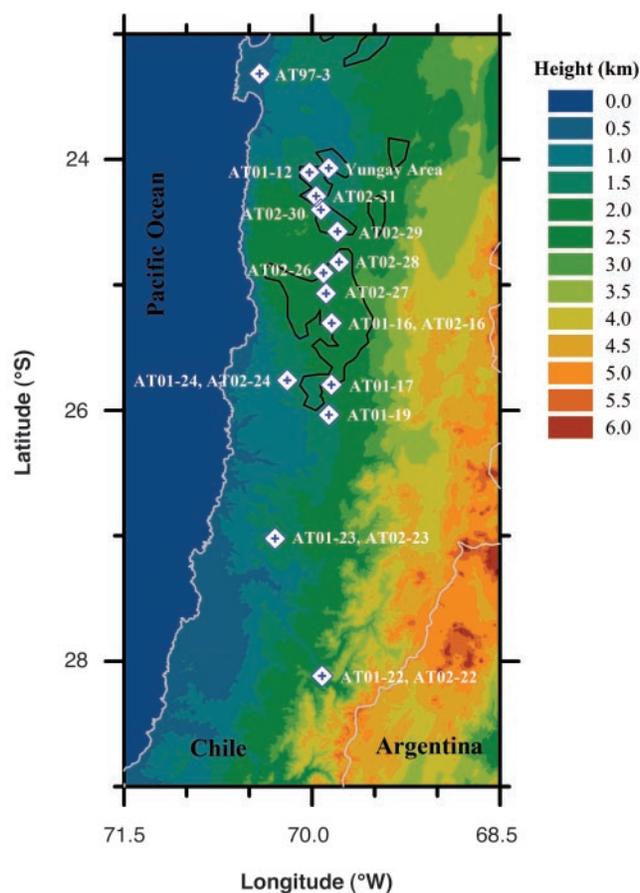


Fig. 1. Digital elevation map of the Atacama Desert in northern Chile, showing the historic nitrate mining sites (black counter lines) and the soil sampling sites. The Yungay area was sampled at the following sites: AT01-03, AT02-03A to AT02-03E, and AT03-33 to AT03-39 (10).

REPORTS

periments was performed in which desert soil was incubated for several days in an aqueous mixture of two ^{13}C -labeled chiral substrates,

sodium alanine and glucose. Different combinations of these enantiomers were used, so that any microorganisms present in the soil

could (L-alanine and D-glucose) or could not (D-alanine and L-glucose) carry out metabolism. A set of soil samples across the north-to-south transect was monitored for their LR responses (Fig. 3). A fraction (3 to 12 μmol) of the formic acid added ($\sim 50 \mu\text{mol}$) was decomposed in the Yungay area (samples AT02-03A to AT02-03E), even where no culturable heterotrophic organisms were detected (Fig. 2). In the less arid zones, the degree of conversion of ^{13}C -formate to $^{13}\text{CO}_2$ rose as expected on the basis of the increased biological activity, but this does not rule out biological activity in the Yungay area. The LR response of the enantiomeric mixtures of alanine and glucose (Fig. 3) showed equal quantities of $^{13}\text{CO}_2$ ($\sim 0.4 \mu\text{mol}$) released from both the D-alanine and L-glucose and L-alanine and D-glucose mixtures in the Yungay area, and it was three orders of magnitude higher than those measured in the blank experiments. Therefore, any biological explanation for the reactivity of the soil in this part of the desert is highly unlikely. We observed this abiotic response with similar strength in all soils of the north-to-south precipitation gradient, using D-alanine and L-glucose. In contrast, the amount of $^{13}\text{CO}_2$ released from the L-alanine and D-glucose mixture rises as one moves toward less arid zones, indicating that biological activity dominates versus the abiotic reactivity of soils. The ratio between the biotic plus abiotic responses and the abiotic response alone increases from 1 in the Yungay area, where the soils were chemically reactive, to nearly 5 at $\sim 25.8^\circ\text{S}$, where the soils were biologically active. Degradation of the ^{13}C -labeled molecules was observed in the presence of hydrogen peroxide and sodium peroxide in control experiments, whereas no reactivity was observed in the presence of nitrates.

The redox potential (E_h) of several Atacama Desert samples was oxidizing with values ranging from 365 to 635 mV. We performed chemical assays for superoxides and hydrogen peroxide, because these are the most plausible oxidants and are those suggested as explanations for the reactivity observed by the Viking landers. Our results rule out these oxidants as the cause of the reactivity seen at the Yungay area, because the concentrations are too low (0.05 to 0.14 ppm) to explain our results and because the variation with latitude does not follow the variation seen in the organic or microbial concentrations. Nitrates are present in the soil in high levels (10 to 140 ppm), but they alone are not oxidizing enough to account for the reactivity seen in our samples. Nitrates may lead to the formation of peroxonitrite (NOO_2^-), and this has been suggested as a possible martian oxidant (13). However, the nitrate concentrations needed are in the percent level (10), much higher than in the Atacama. Thus, although our results show the presence of a strong oxidant in the soils in the

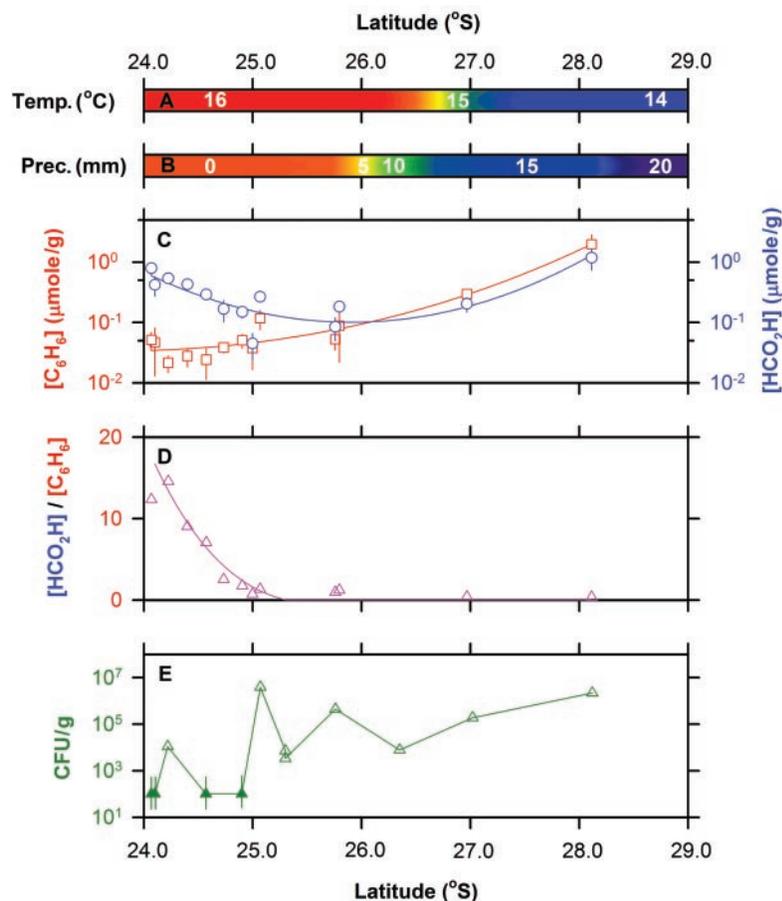
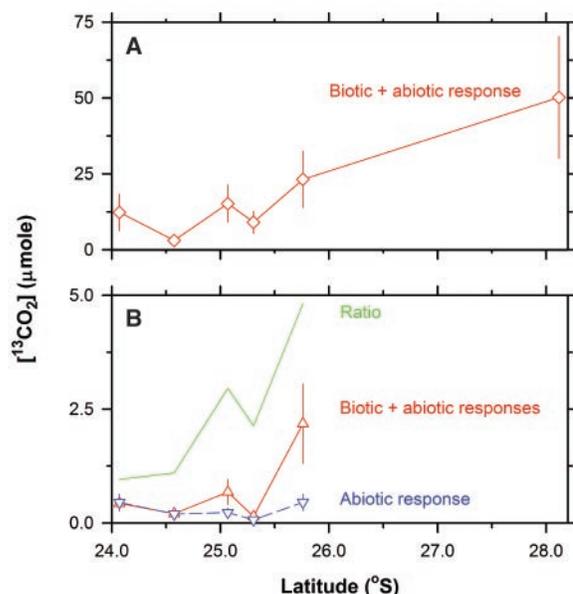


Fig. 2. Characteristic meteorological, chemical, and microbiological profiles of soils along the Atacama Desert: (A) mean annual air temperature, (B) mean annual precipitation, (C) organics released by pyr-GC-MS (benzene, squares; formic acid, circles), (D) the ratio of formic acid to benzene in pyrolyzed soils, and (E) culturable heterotrophic bacteria. Solid triangles represent an upper estimate of CFU/g in samples where no culturable heterotrophic bacteria were detected with classical microbiological culture approaches.

Fig. 3. LR responses of Atacama Desert soil samples with (A) achiral and (B) chiral nutrients: \diamond sodium formate; Δ L-alanine and D-glucose; and ∇ D-alanine and L-glucose. Sodium formate and alanine were labeled with ^{13}C in all carbon atoms, whereas glucose was labeled at the carbon-1 position with ^{13}C .



Yungay area, the nature of the oxidant remains unexplained. Photochemical reactions initiated by sunlight continually produce oxidants in the lower atmosphere and surface. However, in most soils, biological production of reduced organic material completely dominates the net redox state of soils. When biological production is less than the photochemical production of oxidation, then the soil will become oxidizing. The transition from biologically dominated soils to photochemically dominated soils appears to be abrupt. Whichever process dominates will shift the redox state in one direction or another. In the Atacama, there is a gradual decline in biological activity as conditions became drier, yet near the extreme arid region there is an abrupt transition to very low bacterial levels and low organic content.

It is unlikely that the oxidizing conditions are due to high ultraviolet flux, because the site is only 1 km above sea level. Instead, the dry conditions in the Atacama must inhibit biological production of reductants and possibly enhance the survival of photochemically produced oxidants. Our results suggest that in the extreme arid core of the Atacama, we have crossed the dry limit of microbial survival in extreme environments. The net result is that photochemical processes dominate. Thus, in the Atacama Desert, we find almost no microorganisms and low levels of organic material, and the organic material present appears to have been oxidized. The LR experiments confirm the presence of as-yet-undefined oxidants in the Atacama soil. In many respects, these soils are similar to the Mars soils investigated by the Viking Biology Experiment and may provide a valuable testing ground for instruments and experiments designed for future Mars missions.

References and Notes

- K. Biemann *et al.*, *J. Geophys. Res.* **30**, 4641 (1977).
- The temperature of pyrolysis was set to any of three temperatures: 200°, 350°, or 500°C. The detection limit for benzene was less than 0.5 to 5 ppb; for smaller molecules such as HCO₂H, the detection limit was poor, at best in the ppm range.
- V. I. Oyama, B. J. Berdahl, *J. Geophys. Res.* **82**, 4669 (1977).
- G. V. Levin, P. A. Straat, *J. Geophys. Res.* **82**, 4663 (1977).
- C. P. McKay *et al.*, *Planet. Space Sci.* **46**, 769 (1998).
- A. Miller, in *Climates of Central and South America*, W. Schwerdtfeger, Ed. (Elsevier, Amsterdam, 1976), pp. 113–145.
- M. T. K. Arroyo, F. A. Squeo, J. J. Armesto, C. Villagran, *Ann. Mo. Bot. Gard.*, **75**, 55 (1988).
- C. P. McKay *et al.*, *Astrobiology* **3**, 293 (2003).
- Rain and temperature data for Chile are available from Dirección Meteorológica de Chile at www.meteochile.cl. Climatological data for Chile from 1912 to 1970 are available at http://docs.lib.noaa.gov/rescue/data_rescue_chile.html.
- Materials and methods are available as supporting material on Science Online.
- S. A. Benner, K. G. Devine, L. N. Matveeva, D. H. Powell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **97**, 2425 (2000).
- The organic concentration we see, albeit at much higher temperature, is higher than the Viking pyr-GC-MS reported limit.
- R. C. Plumb, R. Tantayonon, M. Libby, W. W. Xu, *Nature* **338**, 633 (1989).
- We acknowledge support from NASA's Astrobiology Science and Technology for Exploring Planets program and Biomolecular Systems Research Program, the National Autonomous University of Mexico (grant nos. DGAPA-IN119999 and IN101903), the National Council of Science and Technology of Mexico (grant nos. 32531-T and F323-M9211), the NASA-Ames/Louisiana State University Cooperative Agreement (grant no. NCC 2-5469), the National Science Foundation (award no. DEB 971427), and the University of Antofagasta.

Supporting Online Material
www.sciencemag.org/cgi/content/full/302/5647/1018/DC1
 Materials and Methods
 SOM Text
 Figs. S1 and S2
 Data Tables S1 to S6

14 July 2003; accepted 29 September 2003

A Reservoir of Nitrate Beneath Desert Soils

Michelle A. Walvoord,^{1*} Fred M. Phillips,² David A. Stonestrom,³
 R. Dave Evans,⁴ Peter C. Hartsough,^{5,6} Brent D. Newman,⁷
 Robert G. Striegl¹

A large reservoir of bioavailable nitrogen (up to ~10⁴ kilograms of nitrogen per hectare, as nitrate) has been previously overlooked in studies of global nitrogen distribution. The reservoir has been accumulating in subsoil zones of arid regions throughout the Holocene. Consideration of the subsoil reservoir raises estimates of vadose-zone nitrogen inventories by 14 to 71% for warm deserts and arid shrublands worldwide and by 3 to 16% globally. Subsoil nitrate accumulation indicates long-term leaching from desert soils, impelling further evaluation of nutrient dynamics in xeric ecosystems. Evidence that subsoil accumulations are readily mobilized raises concern about groundwater contamination after land-use or climate change.

Increased deposition of bioavailable nitrogen (N) at the land surface has adversely affected water quality, biodiversity, and ecosystem functioning around the world (1–6). Understanding such impacts requires quantification of N sources, reservoirs, and cycling rates (1, 5, 7, 8). Desert soils, which cover approximately one-fourth of the conterminous United States and one-third of the land surface worldwide, are reportedly low in total N (9, 10). Studies of N cycling in terrestrial ecosystems have traditionally examined only the biologically active soil zone, defined operationally as extending to ~1 m in depth (9, 11). Within this zone, N turnover is rapid (6), and N concentrations decrease with depth (7, 10, 11). Natural sources of N in desert ecosystems include nitrate (NO₃⁻) and ammonium (NH₄⁺) in precipitation, eolian deposition of nitrate salts, and biological assimilation of atmospheric N₂ by N-fixing organisms (5, 7, 8, 10). Mechanisms of N removal include

plant uptake, volatilization to ammonium and other gases, wind erosion, and denitrification (6, 7, 12). Nitrogen loss from the soil zone by leaching is generally assumed to be negligible in desert ecosystems (5, 10, 12). Our findings challenge this assumption, demonstrating that substantial quantities of N, as NO₃⁻, have leached and accumulated beneath the soil zone over millennial time frames.

Soil-water N generally follows a nutrient-type profile, with concentrations that decrease sharply with depth because of biological uptake and cycling (11). In contrast, soil-water chloride (Cl⁻) follows a conservative solute-type profile, with concentrations that increase with depth because of progressive evaporation and water extraction by plant roots. In desert settings, Cl⁻ typically exhibits an exaggerated conservative solute-type profile resulting from the accumulation of thousands of years of atmospheric Cl⁻ deposition (13). A recently developed model (14) (supporting online material) quantitatively explains these Cl⁻ profiles by considering geothermally driven water vapor transport toward the atmosphere, together with the hydraulic sink created in the soil by the roots of desert plants. Physical and biological processes selectively remove water, concentrating Cl⁻ (Fig. 1A).

Surprisingly, soil-water concentration profiles of NO₃⁻ N in five arid-to-semiarid sites in the western United States (Fig. 2) (15) follow the conservative solute-accumulation profiles of Cl⁻ (Fig. 3) rather than the expected progressive nutrient depletion profiles. Maximum NO₃⁻ N

¹U.S. Geological Survey, Lakewood, CO 80225, USA.

²Department of Earth and Environmental Science, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, NM 87801, USA. ³U.S. Geological Survey, Menlo Park, CA 94025, USA. ⁴School of Biological Sciences, Washington State University, Pullman, WA 99164, USA. ⁵Graduate Program of Hydrologic Sciences, University of Nevada, Reno, Reno, NV 89557, USA. ⁶Desert Research Institute, Reno, NV 89512, USA. ⁷Earth and Environmental Science Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545, USA.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: walvoord@usgs.gov