



Universidad Nacional Autónoma de México

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA
TIERRA**

**PRODUCCIÓN DE METANO ABIÓTICO EN
PLANETAS HABITABLES**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A:

ANDRÉS GUZMÁN MARMOLEJO

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. ANTÍGONA SEGURA PERALTA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

COMITÉ TUTORIAL:

DRA. ELVA ESCOBAR BRIONES
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA, UNAM
DR. HÉCTOR DURAND MANTEROLA
INSTITUTO DE GEOFÍSICA, UNAM

MÉXICO, D.F.

MARZO, 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Of. No. PCT/GITJ/315/13

Asunto: Aprobación de tema, asesor de tesis
y asignación de jurado para examen de grado.

ANDRÉS GUZMÁN MARMOLEJO

Estudiante de Doctorado

Presente,

El Comité Académico del Posgrado, reunido en sesión ordinaria el 30 de abril del año en curso, aprobó el tema de tesis titulado "Producción de metano abiótico en planetas habituales". Así mismo ratificó a la Dra. Antígona Segura Peralta como asesora del mismo y designó a los siguientes investigadores como jurado para su examen de grado.

Dra. Elva Escobar Briones

Dr. Rafael Navarro González

Dra. Antígona Segura Peralta

Dra. Guadalupe Cordero Tercero

Dra. Sandra Ramírez Jiménez

Presidente

Vocal

Secretario

Suplente

Suplente

Sin otro particular por el momento, reciba un saludo cordial.

Atentamente,

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Ciudad Universitaria, a 13 de mayo de 2013.

COORDINADOR DEL PROGRAMA



DR. GUSTAVO TOLSON JONES

GITJ'achg

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a la Dra. Antígona Segura Peralta por haberme invitado a desarrollar este proyecto y dirigir mi tesis. Gracias por su orientación, apoyo y paciencia.

A la Dra. Elva Escobar Briones le agradezco todo el apoyo que me brindó durante mi estancia en el posgrado y las valiosas aportaciones hechas a la tesis.

Al Dr. Rafael Navarro González le estoy sinceramente agradecido por revisar este trabajo. Su amplio conocimiento del tema ha enriquecido esta tesis.

A la Dra. Sandra Ramírez Jiménez le agradezco la atención en la revisión de este trabajo. Sus comentarios contribuyeron a mejorar esta tesis.

Igualmente, a la Dra. Guadalupe Cordero Tercero quiero agradecerle la puntual revisión de esta tesis. Sus observaciones fueron muy valiosas para este trabajo.

También quiero agradecer al Dr. Héctor Durand Manterola por su apoyo durante el desarrollo de este proyecto.

A todos mis maestros, que han influido en mí, por haber compartido su conocimiento y experiencia, les estoy profundamente agradecido.

Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, mi segunda casa por varios años. A todas las personas que conocí ahí les agradezco los momentos que compartimos.

Quiero también agradecer el apoyo de la Universidad Nacional Autónoma de México a través de la beca DGAPA-PAPIIT IN119709-3 y al Posgrado en Ciencias de la Tierra.

Es importante mencionar que este trabajo se llevó a cabo como parte del equipo del *NASA Astrobiology Institute's Virtual Planetary Laboratory Lead Team*, bajo el acuerdo de cooperación NNH05ZDA001C.

También quiero expresar mi agradecimiento a todos mis compañeros de trabajo y al Sistema Nacional DIF por su valioso apoyo en los buenos y malos momentos. Al Sindicato Nacional de Trabajadores del SNDIF, en particular al C. Carlos Flores Hernández, Secretario General del Comité Ejecutivo Nacional, por todo su apoyo para que este proyecto sea hoy una realidad.

A todo los que estuvieron conmigo: ¡gracias!

Contenido

Resumen	1
1. Antecedentes	3
1.1. Introducción.....	3
1.2. Búsqueda de vida fuera del Sistema Solar	6
1.2.1. <i>La Astrobiología</i>	6
1.2.2. <i>La vida</i>	6
1.2.3. <i>La química de la vida</i>	8
1.3. Habitabilidad	11
1.3.1. <i>Zona habitable</i>	12
1.3.2. <i>El agua</i>	14
1.3.3. <i>La atmósfera</i>	15
1.3.4. <i>La tectónica de placas y el ciclo de carbonatos-silicatos</i>	18
1.4. Exoplanetas.....	19
1.4.1. <i>Características de los exoplanetas potencialmente habitables</i>	20
1.4.2. <i>Técnicas de detección</i>	22
1.4.3. <i>Instrumentos</i>	23
1.4.4. <i>Exoplanetas de interés</i>	26
1.5. Caracterización remota de exoplanetas	28
1.5.1. <i>Bioseñales</i>	29
1.5.2. <i>El experimento Galileo</i>	33
1.6. El metano.....	34
1.6.1. <i>Distribución de metano en el Sistema Solar</i>	34
1.6.2. <i>Distribución de metano en la Tierra</i>	40
1.6.3. <i>Fuentes biológicas</i>	44
1.6.4. <i>Fuentes geológicas</i>	45

1.6.5. <i>La química del metano</i>	46
1.6.6. <i>El metano como bioseñal</i>	51
2. Planteamiento del problema y propuesta de solución	55
2.1. Tasa de producción y flujos superficiales de metano	56
2.2. Perfiles de abundancia de metano atmosférico	58
3. Conceptualización teórica	59
3.1. Abundancia y regeneración de hierro (II).....	60
3.2. Formación de hidrógeno y sustentabilidad.....	61
3.3. Abundancia de dióxido de carbono	64
3.4. Formación de metano	66
3.5. Flujos superficiales.....	69
3.6. Modelos atmosféricos.....	69
3.6.1. <i>Modelo fotoquímico</i>	69
3.6.2. <i>Balace de hidrógeno</i>	72
3.6.3. <i>Modelo climático</i>	74
3.7. Atmosferas simuladas.....	76
4. Resultados	79
4.1. Formación y abundancia de reactivos	80
4.1.1. <i>Hierro (II)</i>	80
4.1.2. <i>Hidrógeno</i>	80
4.1.3. <i>Dióxido de carbono</i>	85
4.2. Formación de metano	87
4.3. Abundancias al equilibrio y flujos superficiales.....	89
4.3.1. <i>Escenario I: Ideal</i>	89
4.3.2. <i>Escenario II: Fuentes máximas posibles</i>	91
4.3.3. <i>Escenario III: Dióxido de carbono limitado</i>	93
4.4. Abundancias de metano atmosférico	95
5. Discusión de los resultados	99

5.1. Escenario I: Ideal101

5.2. Escenario II: Fuentes máximas posibles.....102

5.3. Escenario III: Dióxido de carbono limitado105

5.4. Comparación con sistemas hidrotermales105

5.5. Metano atmosférico108

6. Conclusiones109

Referencias.....111

Apéndice I. Reacciones incluidas en el modelo fotoquímico131

Apéndice II. Artículo: *Abiotic Production of Methane in Terrestrial Planet*.....135

Índice de tablas.....145

Índice de figuras.....147

Resumen

El metano (CH₄) en la atmósfera terrestre está relacionado con los procesos biológicos, por lo que se le ha propuesto como una prueba de la existencia de vida si es que fuera detectado en la atmósfera de un planeta de tipo terrestre. Sin embargo, el metano puede ser producto de fuentes geológicas además de biológicas. La principal fuente geológica de metano está relacionada con un proceso químico conocido como serpentinización. La serpentinización ocurre en los sistemas hidrotermales localizados en las dorsales oceánicas. No obstante, la tasa de producción de CH₄ por este proceso aún no ha sido bien estimada.

Para este trabajo se realizó un análisis teórico sobre la producción de CH₄ geológico en los sistemas hidrotermales. A partir de este análisis se desarrollaron las ecuaciones que permitieron estimar tasas de producción de 1.8×10^{11} mol año⁻¹ para planetas de $1 M_{\oplus}$ * y 9.4×10^{11} mol año⁻¹ para planetas de $5 M_{\oplus}$. Las tasas de producción pueden generar flujos superficiales máximos de 6.8×10^8 y 1.3×10^9 moléculas s⁻¹ cm⁻² en planetas de 1 y $5 M_{\oplus}$ respectivamente.

Posteriormente se emplearon dos modelos atmosféricos; el primero fue un modelo fotoquímico capaz de calcular la abundancia de las especies químicas en la atmósfera. El segundo fue un modelo radiativo-convectivo, con el que se pueden estimar perfiles de temperatura para atmósferas con una determinada composición de dióxido de carbono (CO₂), CH₄ y agua (H₂O). Los flujos superficiales estimados de metano e hidrógeno de orígenes geológicos fueron usados como variables para este modelo. El modelo simula el efecto de una estrella similar al Sol sobre la atmósfera de un planeta que se encuentra en el límite exterior de su zona habitable. En planetas con $1 M_{\oplus}$ los flujos superficiales máximos de CH₄ pueden generar abundancias de 2.5 ppmv en atmósferas pobres en CO₂ y de 2.1 ppmv en atmósferas ricas en CO₂. En planetas de $5 M_{\oplus}$ las abundancias máximas serían de 3.7 ppmv en atmósferas pobres en CO₂ y de 4.1 ppmv en atmósferas ricas en CO₂.

* Masa terrestre

Antecedentes

1.1. Introducción

El debate sobre la existencia de la vida fuera de nuestro planeta se remonta prácticamente a los orígenes de la filosofía misma. A lo largo de la historia, la búsqueda de vida extraterrestre ha evolucionado de un análisis conceptual, hasta impresionantes proyectos como el SETI, acrónimo del inglés *Search for Extraterrestrial Intelligence*, que buscan vida inteligente en otros planetas, o misiones como EChO, del inglés *Exoplanet Characterization Observatory* (Tinetti *et al.*, 2011) y el telescopio espacial James Webb (Deming *et al.*, 2009) capaces de detectar planetas fuera del Sistema Solar, incluyendo aquellos con tamaños similares al de nuestro planeta.

Para explorar el espacio en busca de vida se han propuesto diferentes técnicas; como la búsqueda *in situ*, restringida a planetas dentro de nuestro Sistema Solar; la detección de frecuencias de radio o cualquier otro tipo de tecnología proveniente de alguna civilización capaz de comunicarse; o bien, el análisis remoto de las atmósferas de planetas fuera de nuestro Sistema Solar (Chyba y Hand, 2005).

Los avances en la ciencia y la tecnología permitirán que, en el futuro, las nuevas misiones espaciales puedan encontrar exoplanetas similares a la Tierra. Pero encontrar planetas fuera del Sistema Solar es sólo el primer paso en la búsqueda de vida por el Universo; el siguiente paso es que esas misiones puedan analizar remotamente los constituyentes atmosféricos, distinguiendo las diferencias entre un planeta habitable, de uno

que ya esté habitado. Para lograr caracterizar las atmósferas planetarias es necesario, por un lado, comprender cómo evoluciona un planeta y se desarrolla su atmósfera sin la presencia de actividad biológica, y por otro lado, cómo la vida interactúa con su medio ambiente modificando las abundancias de los constituyentes atmosféricos.

Todo lo que sabemos sobre la influencia de la actividad biológica en la química atmosférica proviene de nuestra experiencia en la Tierra. Partiendo de este único ejemplo podemos suponer que la vida y las condiciones para su surgimiento fuera de nuestro Sistema Solar, pueden ser similares a las que ocurrieron aquí. En consecuencia, sería lógico buscar las mismas señales de moléculas asociadas a la vida (bioseñales) en las atmósferas de planetas extrasolares.

Si buscamos vida tal y como la conocemos en la Tierra, una bioseñal obvia sería la producida por moléculas de oxígeno (O_2), aunque la evidencia de vida sería más contundente mientras más compuestos químicos asociados a la actividad biológica sean detectados (Owen, 1980). Una característica importante de las bioseñales sería que sus concentraciones no correspondieran a lo estimado simplemente por considerar su equilibrio termodinámico; por ejemplo, el O_2 y el metano (CH_4) forman un sistema de reacciones que los consumiría paulatinamente; para que el O_2 y el CH_4 existan en una atmósfera como la de la Tierra se requieren fuentes que aumenten sus abundancias. En este sentido se ha propuesto que la detección simultánea de O_2 , u ozono (O_3), junto con CH_4 , se consideraría una buena evidencia de vida (Des Marais *et al.*, 2002).

El CH_4 es una especie química asociada a los procesos biológicos, no obstante, también es formado por procesos geológicos y, aunque existen registros de su abundancia en la atmósfera terrestre que datan de unos 800 años atrás, las reacciones que forman metano en la corteza terrestre aún no han sido bien estudiadas, por lo que su tasa de producción no ha sido bien determinada y su posible abundancia atmosférica en planetas extrasolares tampoco ha sido evaluada.

La falta de conocimientos sobre las abundancias atmosféricas del CH₄ en planetas extrasolares deja abierta la posibilidad de encontrar planetas donde el gas sea detectado sin que se pueda tener claridad sobre su posible procedencia, dando lugar a falsos positivos o negativos en nuestra búsqueda de planetas con vida. Por ejemplo, estudios computacionales de Segura *et al.* (2003 y 2005) sugieren que el CH₄ podría ser abundante en las atmósferas de exoplanetas, e incluso, bajo ciertas circunstancias, podría ser detectado junto con O₂ u O₃, mediante técnicas espectroscópicas remotas sin que esto signifique que sea producto exclusivamente de la actividad biológica.

En la Tierra, para saber si el CH₄ proviene de fuentes geológicas o biológicas se miden sus proporciones isotópicas. Existen dos isótopos estables del carbono, el carbono-12 (¹²C) y el carbono-13 (¹³C); sin embargo, la vida tiende a usar el isótopo más ligero, por lo que encontrar moléculas de CH₄ con un índice ¹²C/¹³C superior al del medio ambiente podría ser un indicador de vida. No obstante, las futuras misiones, con la capacidad de analizar atmósferas planetarias, no tendrían la resolución suficiente para diferenciar isótopos, por lo tanto, no podrían distinguir el origen biótico o abiótico del CH₄ de esta manera. Entonces, si fuera posible estimar teóricamente la abundancia del CH₄ geológico en la atmósfera de un planeta, se podrían comparar los valores teóricos esperados contra los valores medidos, de existir una fuente biológica, la abundancia de CH₄ atmosférico sería mayor que la estimada considerando únicamente fuentes geológicas.

Con el fin de estimar la abundancia de CH₄ geológico en las atmósferas de planetas rocosos se propusieron los siguientes objetivos:

1. Determinar la tasa de producción de CH₄ geológico en planetas de tipo terrestres.
2. Estimar los flujos superficiales de CH₄ originados por su tasa de producción.
3. Calcular los perfiles de abundancia atmosférica de CH₄ a diferentes alturas de atmósferas sintéticas de N₂-CO₂.

Con este trabajo se pretende contribuir al análisis de la pertinencia del CH₄ como un indicador de vida en exoplanetas habitables.

1.2. Búsqueda de vida fuera del Sistema Solar

1.2.1. La Astrobiología

La Astrobiología es una rama de la ciencia que tiene la misión de entender el origen, evolución, distribución, migración y futuro de la vida en el universo; incluye la búsqueda de vida fuera de la Tierra con diferentes estrategias, como la búsqueda *in situ* ó la detección remota de señales de vida (Chyba y Hand, 2005).

Mientras que la búsqueda *in situ* es útil únicamente para planetas y satélites dentro de nuestro sistema solar, la detección remota de señales de vida se convierte en la mejor alternativa para buscar vida fuera de nuestro sistema solar (Des Marais y Walter, 1999). En este sentido se han propuesto varios tipos de señales remotas, como las emitidas por vida inteligente con la capacidad tecnológica de comunicarse, o simplemente, evidencia química de vida proveniente del análisis remoto de la atmósfera y la superficie de algún planeta.

La búsqueda de señales químicas de vida, o bioseñales, mediante el análisis del espectro electromagnético fue planteado por Bracewell (1978) y Angel *et al.* (1986); esta técnica tiene la ventaja de que no se requiere que la vida sobre un planeta posea tecnología para ser detectada, sin embargo, depende de que la vida esté lo suficientemente extendida sobre la superficie del planeta como para generar una alteración a escala global en la atmósfera.

1.2.2. La vida

Hasta el momento no existe algún concepto de vida que sea ampliamente aceptado. Las definiciones de vida centradas en el concepto de metabolismo no pueden excluir fenómenos químicos como el fuego o reacciones de óxido-reducción, mientras que las definiciones basadas en la termodinámica no excluyen a los minerales que también crecen y generan orden en su ambiente (Chyba y Hand, 2005).

Desarrollar un concepto de vida sería un propósito arduo que involucraría la participación de diversas disciplinas, desde la biología, hasta la filosofía; por lo tanto, en este trabajo sólo se hará un breve análisis de sus principales características sin pretender llegar a una definición absoluta.

La vida implica la interacción de moléculas complejas en un medio líquido fuera del equilibrio termodinámico (Chyba y Hand, 2005), formando sistemas capaces de reproducirse mediante la transferencia de genes. Además, la vida debe presentar las siguientes características (Koshland, 2002):

I) *Mecanismos propios para almacenar y descodificar información a largo plazo.* Un organismo tiene que almacenar las instrucciones para su formación, funciones y desarrollo. También debe transmitir estas instrucciones de generación en generación permitiendo su evolución (Koshland, 2002). En la Tierra, los seres vivos usan el ácido desoxirribonucleico (ADN) para estos propósitos, sin embargo, no está claro desde cuando comenzaron a usar el ADN, por lo que existen hipótesis que proponen que previo al ADN existió un mundo de ácido ribonucleico (ARN) (Woese, 1968).

Las dificultades para demostrar la síntesis de ARN, en condiciones que pudieron existir en la Tierra primitiva, han ocasionado que se exploren otras alternativas que los primeros organismos vivos pudieron usar para almacenar su información genética. Tales alternativas pudieron ser ácidos nucleicos peptídicos (Nelson *et al.*, 2000) a base de treosa (Orgel, 2000) o de dioles (Zhang *et al.*, 2005). Estos tres últimos tipos de ácidos nucleicos son mucho más fáciles de sintetizar bajo las condiciones que prevalecieron en la Tierra primitiva que el ARN o el ADN (Nelson *et al.*, 2000 y Orgel, 2000). Los mecanismos para almacenar información en los seres vivos también deben permitir pequeños cambios (mutaciones) para que las nuevas generaciones estén mejor adaptadas a la variación de su entorno (Koshland, 2002).

II) *Compartimentación celular*. Todos los organismos vivos están confinados o limitados en su volumen por una membrana o piel. Dicha membrana debe permitir el intercambio de materia entre el organismo vivo y su entorno, manteniendo las especies químicas en concentraciones correctas y permitiendo la salida de las moléculas de desecho. Esta condición es necesaria para favorecer la cinética de las reacciones químicas que los organismos tienen que realizar para mantenerse vivos.

III) *Asimilación de materia de su entorno*. Como los sistemas vivos se encuentran manteniendo una serie de reacciones químicas, dentro de una membrana que también reacciona con los ambientes a los que está expuesta, es inevitable la pérdida de material que a la larga afectaría la termodinámica de las reacciones vitales. Por lo tanto, la asimilación de materia para compensar dicha pérdida es necesaria para la continuidad de las funciones de los seres vivos.

IV) *Aprovechamiento de las fuentes de energía*. Los seres vivos no están en equilibrio químico, por el contrario, se encuentran consumiendo de su entorno especies químicas específicas como materia prima para reacciones de óxido-reducción, por lo que requieren una constante fuente de energía. La principal fuente de energía para la vida en la Tierra es el Sol que permite la fotosíntesis ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$), aunque existen ambientes terrestres donde los organismos vivos obtienen su energía mediante la oxidación de minerales reducidos en procesos quimiosintéticos, por ejemplo: $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 4\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$.

1.2.3. La química de la vida

Existe una interesante y amplia discusión sobre la posibilidad de otras formas de vida basadas en diferentes átomos, solventes y ambientes (ej. Rampelotto, 2010); aunque probablemente, una de las formas de vida alterna al carbono (C) que más ha sido analizada, es la vida basada en el silicio (Si) (Bains, 2004).

El Si y el C tienen la misma cantidad de electrones en su capa de valencia, por lo que presentan similitudes al momento de formar especies químicas, pero también guardan grandes diferencias; por ejemplo, la fuerza de un enlace Si-Si (300 kJ mol^{-1}) es menor que la de un enlace C-C (400 kJ mol^{-1}) (Walsh, 1981), por lo tanto, en condiciones normales de presión y temperatura (1 atm y $25 \text{ }^\circ\text{C}$) las especies análogas de Si son menos estables que las de C. Otra diferencia es la gran afinidad del Si por el oxígeno (O_2), formando dióxido de silicio o sílice (SiO_2) y su poca afinidad por el H_2 , lo que hace que moléculas como el silano (SiH_4) a temperatura ambiente, sean pirofóricas en presencia de O_2 . Tampoco se puede comparar al SiO_2 como un análogo del dióxido de carbono (CO_2), ya que mientras el CO_2 es un gas monomérico formado por enlaces dobles entre el carbono y el oxígeno, el SiO_2 es un sólido polimérico unido por enlaces sencillos. Las propiedades del C le permiten formar dobles o incluso triples enlaces consigo mismo, esta es una característica muy importante, pues permite el almacenamiento de energía para producir trabajo o catalizar nuevas reacciones. Por el contrario, es difícil que el Si forme enlaces dobles Si=Si debido a su gran volumen atómico que no permite fácilmente el traslape de sus orbitales *p* (Huheey *et al.*, 1997). Como resultado de sus diferencias, la química del Si no puede formar la misma variedad de moléculas que la del C (Chyba y Hand, 2005).

Dado que la química del C es sensible a la temperatura, la mayoría de los compuestos orgánicos de importancia biológica no son estables a temperaturas cercanas a los $100 \text{ }^\circ\text{C}$; lo que ocasiona que aún los organismos conocidos, resistentes a las altas temperaturas, no sobrevivan mucho tiempo a temperaturas superiores a los $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (Stetter, 1999). Por otro lado, la temperatura mínima a la cual son estables los compuestos del C no está bien establecida y probablemente sean las propiedades físicas del agua las que limiten la vida a bajas temperaturas. El agua permite la difusión de solutos a temperaturas mucho menores a su punto de congelación, haciendo posible la existencia de vida microbiana (Price, 2000); de hecho, se han recuperado organismos vivos que han estado dentro de hielos a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Rivkina *et al.*, 2000). Pace (2001) sugiere que la vida basada en el carbono, en cualquier parte del universo, podría existir en un intervalo de temperatura de -50 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los requerimientos de energía también restringen la vida. Pace (2001) propone que como la vida transforma la energía luminosa en química mediante la fotosíntesis, estará limitada a longitudes de onda de 400 a 1200 nm, que son las longitudes de onda en las que este proceso se puede llevar a cabo. Otras fuentes de energía, como la radiación ionizante tienen que ser lo suficientemente energéticas como para favorecer las reacciones de síntesis, pero no tan fuertes que destruyan los compuestos de importancia biológica. En este sentido el intervalo es muy amplio y no está bien determinado, por ejemplo, la mayoría de las bacterias no pueden resistir dosis de alrededor de 60 Gy*, sin embargo, se conoce a un tipo de bacterias que pueden sobrevivir a dosis de hasta 15000 Gy (Abrevaya *et al.*, 2011).

La vida también requiere de una fase líquida donde las moléculas puedan reaccionar (Chyba y Hand, 2005). En la Tierra la vida depende del agua y su capacidad para formar puentes de hidrógeno que le proporciona ciertas características útiles (Blum, 1962), como generar un efecto hidrofóbico sobre ciertas moléculas, favoreciendo la formación de membranas. La solubilidad de algunas especies químicas importantes para la vida, se debe a que las moléculas incorporan grupos funcionales solubles como el grupo hidroxilo, fosfato o carboxilo. El agua también presenta inconvenientes, pues reacciona con moléculas importantes para la vida, como en la desaminación de nucleósidos. Este efecto tóxico del agua ocasiona que los organismos vivos generen mecanismos para autorepararse continuamente.

Bains (2004) propone que la química de la vida estará determinada en gran medida por el líquido disponible en algún planeta. Existen otros líquidos comparables con el agua; uno de ellos es el amoníaco, que ha sido empleado ampliamente en experimentos de evolución química (Haldane, 1954) mostrando ser mejor disolvente que el agua para la mayoría de los compuestos orgánicos de importancia biológica (Smith, 1966). Para ambientes similares a Titán, satélite de Saturno, se han propuesto solventes no polares

* Gy = Gray (es equivalente a la absorción de un joule de energía ionizante por un kilogramo de material irradiado.)

como el metano o etano líquidos (Benner *et al.*, 2004). No obstante, la mayoría de los solventes propuestos, tanto polares, como no polares, son líquidos a temperaturas muy bajas o presiones muy altas (Barrow y Tipler, 1986), por lo que la vida basada en estos solventes quedaría restringida a ambientes congelados en planetas gigantes (Chamberlain y Hunten, 1987).

La experiencia en nuestro planeta nos ha demostrado que la química de los compuestos de C permite obtener toda la variedad de moléculas necesarias para la vida, incluyendo el almacenamiento de información y energía; sin embargo, el C no es exclusivo de la Tierra. Observaciones astronómicas han identificado moléculas orgánicas, granos de minerales ricos en carbono y grafito ampliamente distribuidos por la galaxia y zonas intergalácticas (Henning y Salama, 1998); de hecho, el medio interestelar guarda una química del carbono muy activa, con influencia de la densidad, la temperatura y las condiciones de radiación (Wooden *et al.*, 2004 y Snow y McCall 2006). Por lo anterior, sería lógico pensar que la vida basada en carbono se puede desarrollar en otras partes del universo. Por este motivo, en este trabajo consideraremos únicamente la vida tal y como la conocemos en nuestro planeta.

1.3. Habitabilidad

La habitabilidad planetaria se refiere al potencial de los cuerpos planetarios para desarrollar y mantener vida en ellos. La habitabilidad no es exclusiva a planetas, también incluye otros cuerpos espaciales como los satélites y asteroides (Lammer *et al.*, 2009). Ya que la Tierra es nuestro único ejemplo de planeta habitable, no es de extrañar que la discusión sobre la habitabilidad de los cuerpos espaciales esté muy ligada al análisis de las características que hicieron posible la vida en la Tierra (Segura y Kaltenegger, 2010).

Nuestro planeta es el único del Sistema Solar que tiene agua líquida en su superficie. Diferentes autores han señalado que el agua líquida es el requerimiento más importante

para considerar a un planeta potencialmente habitable (ej. Mazur, 1980; Kasting *et al.*, 1993 y Lammer *et al.*, 2009). Para mantener agua líquida en la superficie, un planeta necesita ciertas temperaturas y presiones. Esta necesidad nos conduce a la siguiente característica que debe poseer un mundo habitable: una atmósfera.

La atmósfera, además de estabilizar la presión superficial, también estabiliza la temperatura mediante fenómenos climáticos como el efecto invernadero. Para que los planetas tengan atmósferas necesitan generar suficiente gravedad para conservar volátiles, y para lograrlo necesitan tener suficiente masa (Segura y Kaltenegger, 2010). Planetas con masas similares o mayores a la Tierra son propensos a generar placas tectónicas (Valencia y O'Connell, 2007). En la formación de las placas tectónicas se requiere agua como lubricante. El tectonismo y el vulcanismo permiten el reciclado de la atmósfera y la corteza (Segura y Kaltenegger, 2010).

Comparado con otros planetas del Sistema Solar, la Tierra es el lugar perfecto para la vida; tiene agua líquida sobre su superficie y una masa suficiente para mantener una atmósfera y una tectónica activa. Además, la Tierra recibe la cantidad adecuada de energía del Sol, porque se encuentra orbitando dentro de la zona habitable de nuestro Sistema Solar (Segura y Kaltenegger, 2010).

1.3.1. Zona Habitable

El concepto de zona habitable fue propuesto por primera vez por Huang (1959), como la región alrededor de una estrella donde los planetas pueden soportar la vida. Con el tiempo ha tenido una serie de precisiones y actualmente se define como la región alrededor de una estrella donde el agua líquida podría existir sobre la superficie de un planeta. El límite interior de la zona habitable corresponde a la distancia donde un planeta como la Tierra comenzaría a evaporar sus océanos, mientras que el límite exterior es la distancia en la que los océanos de un planeta como la Tierra comenzarían a congelarse (Kasting *et al.*, 1993 y Kopparapu *et al.*, 2013). Para el Sol los cálculos más recientes indican que los límites de la zona habitable se encuentran entre 0.99 UA y 1.7 UA, colocando a la Tierra muy cerca del límite interior (Kopparapu *et al.*, 2013).

La zona habitable depende de la luminosidad de la estrella. A partir del momento en el que las estrellas estabilizan reacciones nucleares, que utilizan el H_2 como combustible, se considera que se encuentran en su secuencia principal. Las estrellas que alcanzan esta etapa son estables la mayor parte de su vida y dado que permanecen relativamente libres de cambios drásticos en su luminosidad por periodos de tiempo largos, son ideales para el desarrollo de la vida en los planetas que las orbitan (Porto de Mello *et al.*, 2006). La evolución de la zona habitable se encuentra estrechamente ligada a la vida y evolución de la estrella, alejándose lentamente conforme avanza en la secuencia principal (Kasting *et al.*, 1993).

Las estrellas se clasifican según sus tipos espectrales, es decir, según su temperatura superficial y su espectro de emisión. A los distintos tipos de estrellas se les asigna una letra. Se considera que las estrellas apropiadas para albergar planetas habitables son las de tipos espectrales F, G, K y M, que tienen temperaturas que van de poco más de 7000 K, hasta unos 1700 K y masas de entre 1.7 y 0.3 M_{\odot}^{\dagger} (Tabla 1). Las estrellas tipo M son menos luminosas y más pequeñas que el Sol, por lo que su zona habitable comienza muy cerca de la estrella. Estrellas más pequeñas como las enanas marrones, no llegan a una fase de quema de H_2 , por lo que no alcanzan su secuencia principal; en consecuencia, no generan propiamente una zona habitable. Por el contrario, estrellas más grandes que las F generan zonas habitables muy lejos de la estrella. Otro inconveniente de las estrellas masivas es que tienen tiempos de vida muy cortos (Kasting *et al.*, 1993).

Tabla 1. Clasificación espectral de las estrellas (la masa y luminosidad están en relación al Sol).

<i>Clase</i>	<i>Temperatura</i> [$\times 10^3$ K]	<i>Masa</i>	<i>Luminosidad</i>
F	7.1-5.7	1.7	6
G	5.7-4.6	1.1	1.2
K	4.6-3.2	0.8	0.4
M	3.2-1.7	0.3	0.04

\dagger Masa solar

Las características de los planetas también influyen en la zona habitable. La masa del planeta, por ejemplo, es un factor importante para que pueda retener una atmósfera, ya que tiene la fuerza gravitacional necesaria para impedir el escape de volátiles. Mientras más grande es un planeta su fuerza de atracción gravitacional es mayor y su atmósfera se compacta perdiendo altura; por el contrario, los planetas pequeños tienen atmósferas más altas. La zona habitable para planetas con masas similares a la de Marte estaría más alejada del Sol que para la Tierra; dado que al tener una atmósfera más alta, el efecto invernadero se incrementa, por lo que requeriría de menos energía para mantener agua líquida sobre su superficie (Kasting *et al.*, 1993).

1.3.2. El agua

El agua líquida es la primer característica para considerar a un planeta potencialmente habitable (ej. Mazur, 1980; Kasting *et al.*, 1993 y Lammer *et al.*, 2009). Las grandes reservas de agua de la Tierra (1.4×10^{21} kg) son muy importantes para su habitabilidad. Los océanos terrestres cubren alrededor del 70% de la superficie del planeta y tienen una profundidad promedio de 4 km.

La Tierra se formó en la parte interna del disco protoplanetario (Chambers, 2004). Una región carente de agua y volátiles debido a la alta temperatura (Prinn y Fegley, 1989). Pero no toda la masa que formó la Tierra estaba a 1 UA. La Tierra acreció agua durante y después de su formación, pues se piensa que planetésimos que se encontraban a una distancia de hasta 2.5 UA fueron absorbidos por la Tierra en formación, así como asteroides localizados hasta 3.5 UA, aportando agua (Morbidelli *et al.*, 2000). Hacia finales de la etapa del bombardeo pesado, cometas provenientes de la región de Urano-Neptuno colisionaron con la Tierra. Algunos autores piensan que estos cometas contribuyeron con la mayor cantidad de agua (ej. Chyba, 1990, Delsemme, 2001). La dinámica de formación de la Tierra muestra que sería factible que otros planetas rocosos, o satélites, adquieran agua de manera similar (Kasting y Catling, 2003 y Porco *et al.*, 2006), ya que el agua es un elemento abundante en la galaxia y puede ser encontrada en nubes moleculares y discos protoplanetarios (Cernicharo y Crovisier, 2005).

Las observaciones de la sonda espacial Galileo muestran que existen otros océanos en nuestro sistema solar, por ejemplo en los satélites de Jupiter: Europa, Ganímedes y Calisto (Khurana *et al.*, 1998 y Kivelson *et al.*, 2000); o en Encélado, satélite de Saturno, observado por la sonda Cassini (Ingersoll *et al.*, 2006 y Porco, *et al.*, 2006). En estos satélites el agua no depende del calor del Sol para permanecer líquida. Los estudios sobre la dinámica de los océanos en cuerpos espaciales, como los satélites de Júpiter o Saturno, muestran que es muy difícil que cuerpos grandes de agua se congelen completamente. En principio, la capa de hielo superficial que forman los océanos al descender la temperatura reduce la tasa de pérdida de calor en su interior. Las Fuentes de calor provenientes del interior del planeta o incluso el calor generado por las fuerzas de marea pueden evitar que el océano se congele completamente. En consecuencia, autores como Tyler (2010) piensan que los océanos pueden ser comunes en planetas y satélites del el universo.

1.3.3. La atmósfera

Para mantener agua líquida en la superficie, los planetas necesitan alcanzar ciertas temperaturas y presiones. Esto se logra con atmósferas más o menos densas, que puedan retener el calor proveniente de la estrella mediante un efecto de invernadero (Kasting *et al.*, 1993).

El efecto invernadero eleva la temperatura atmosférica. Se produce cuando hay especies químicas que permiten el paso de la radiación visible proveniente del Sol, pero absorben la radiación infrarroja emitida por la superficie del planeta (Figura 1). Gases como el CO₂ y CH₄ son conocidos como gases invernadero, ya que al igual que el vapor de agua, pueden provocar el aumento de este efecto en la atmósfera (Bennet *et al.*, 2009).

La atmósfera también puede absorber radiaciones de alta energía, como UV, atenuándolas para disminuir su efecto sobre la superficie del planeta; lo que protegería la vida desde sus primeras etapas de evolución (Kasting *et al.*, 1997).

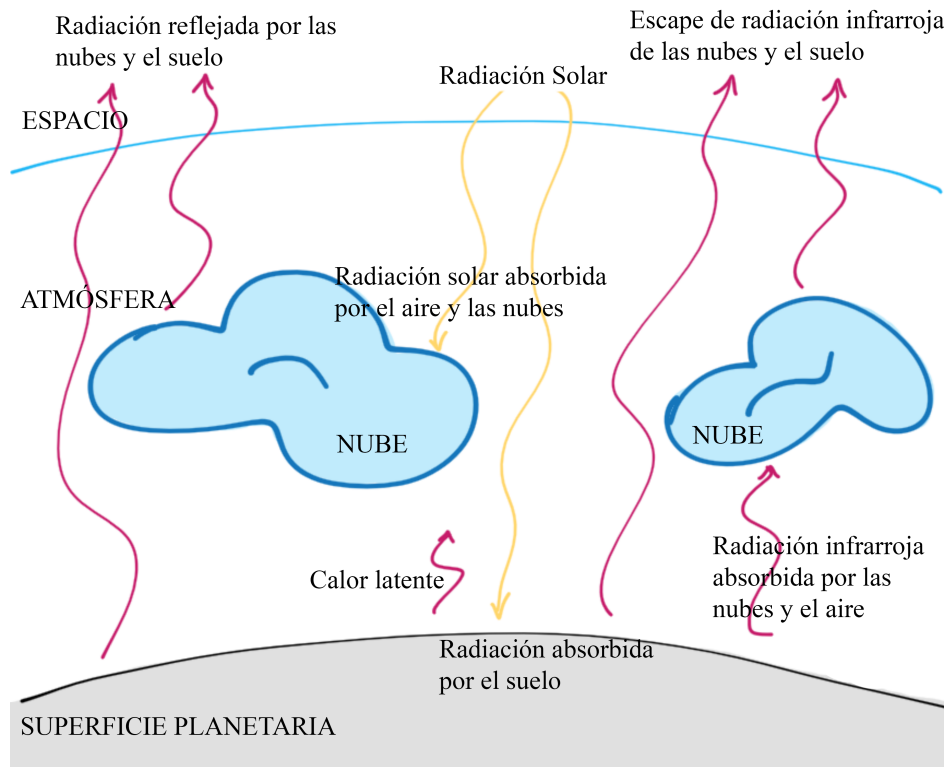


Figura 1. *Efecto invernadero.* La radiación solar entrante se puede dispersar en la atmósfera o ser reflejada por las nubes y los aerosoles. La superficie puede reflejar o absorber la energía solar que le llega; la radiación que se absorbe no se disipa, se encuentra como calor sensible o latente y se puede almacenar durante algún tiempo; finalmente vuelve a ser emitida como radiación infrarroja, que es atrapada y reenviada de nuevo a la Tierra calentando la atmósfera.

Los planetas también pueden perder su atmósfera cuando no tienen la masa necesaria para tener la fuerza gravitacional suficiente para evitar que las moléculas escapen al espacio, cuando son bombardeadas por el viento solar o son afectadas por colisiones de cuerpos espaciales menores, como cometas y asteroides (Bennet *et al.*, 2009).

La atmósfera de la Tierra no siempre fue igual. A lo largo de su historia fue cambiando, partiendo de una atmósfera primitiva que tenía una composición parecida a la nebulosa primordial. La atmósfera primitiva gradualmente fue perdiendo sus componentes más ligeros como el hidrógeno (H_2) y el helio (He), hasta que paulatinamente los gases provenientes de la corteza terrestre y vulcanismo se convirtieron en los principales constituyentes de lo que se conoce como la atmósfera secundaria.

No hay un consenso sobre la composición exacta de la atmósfera secundaria, pero se piensa que contuvo principalmente vapor de agua, N₂ y CO₂. (Poole 1951; Holland 1962 y Walker *et al.*, 1977). En la atmósfera secundaria son importantes, por un lado, los efectos de los gases invernadero que contribuyen al calentamiento del planeta y, por otro lado, los óxidos de azufre y otros aerosoles emitidos por los volcanes, que contribuyen a su enfriamiento (Hart, 1978). El mismo tipo de evolución atmosférica podría ocurrir en otros planetas terrestres, por lo que se ha propuesto que las atmósferas de N₂ y CO₂ son importantes para el surgimiento de la vida (Selsis *et al.*, 2008).

En la atmósfera secundaria de la Tierra primitiva, la coexistencia de gases oxidantes y reductores debió haber provisto a los organismos de fuentes de energía química que pudieron utilizar. Los organismos metanógenos son un ejemplo, porque combinan H₂ y CO₂ para obtener su energía mediante la reacción $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. En estudios de laboratorio se ha observado que los organismos metanógenos pudieron ser capaces de eliminar el H₂ de la atmósfera al producir CH₄. Probablemente éste fue el primer cambio atmosférico provocado por la acción de seres vivos.

Los organismos autótrofos, ampliamente distribuidos en la Tierra durante el proterozoico, modificaron la atmósfera por tercera vez en su historia, en lo que sin duda ha sido la alteración atmosférica más importante. Esta alteración ocurrió mientras la vida capturaba gran parte del CO₂ atmosférico, a la vez que liberaba O₂ mediante la fotosíntesis oxigénica, descrita por la reacción $x\text{H}_2\text{O} + x\text{CO}_2 + h\nu \rightleftharpoons (\text{CH}_2\text{O})_x + x\text{O}_2$. La evidencia geológica indica que hubo dos importantes incrementos en los niveles de O₂, el primero en la era Paleoproterozoica (2.5 a 1.6 mil millones de años atrás) y el segundo en la era Neoproterozoica (1.0 a 0.5 mil millones de años atrás), debido a que entre ambas eras aparecieron los organismos heterótrofos que consumen O₂ atmosférico. Con el tiempo se estableció un balance entre el consumo y formación de CO₂ y O₂, que ocasionó que este último se encuentre en abundancias tan altas que sólo la actividad biológica puede mantener en la atmósfera (Catling y Claire, 2005).

1.3.4. La tectónica de placas y el Ciclo de carbonatos-silicatos

Los gases atmosféricos también pueden interactuar con las superficies de los planetas. El CO₂ atmosférico se disuelve en agua para formar ácido carbónico (H₂CO₃), que aunque es un ácido débil, con el tiempo puede disolver los silicatos de las rocas formando dióxido de silicio (SiO₂) y carbonatos (Walker *et al.*, 1981). La reacción global se puede expresar como $2\text{CO}_2 + \text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{SiO}_2$. Tanto los carbonatos como los silicatos sedimentan, o bien, constituyen las conchas de los organismos vivos que al morir también pasan a formar parte de los sedimentos. Para liberar nuevamente el CO₂ a la atmósfera se requiere que los planetas tengan tectónica de placas. Las placas tectónicas al chocar pueden formar zonas de subducción, es decir, lugares donde una placa se hunde por debajo de otra, siendo generalmente la litosfera oceánica la que se subduce. En estas zonas las altas presiones y temperaturas revierten la reacción de carboxilación, liberando el CO₂ a la atmósfera a través del degasamiento volcánico. El proceso completo se conoce como ciclo de los carbonatos-silicatos.

En planetas como la Tierra en donde el ciclo de los carbonatos-silicatos está funcionando, la presión parcial de CO₂ está en función de la distancia orbital. Esto significa que el CO₂ estará presente a nivel de trazas en las atmósferas de los planetas hacia el límite interior de la zona habitable, mientras que hacia el límite exterior será un constituyente importante de su atmósfera. Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera: Mientras más cerca esté un planeta de su estrella, recibe más energía y se evapora más agua; como el CO₂ es soluble en agua, entonces una atmósfera con más agua puede solubilizar una mayor cantidad de CO₂, formando H₂CO₃ y luego carbonatos que sedimentan; cuando esto ocurre se elimina CO₂ de la atmósfera. Por el contrario, cuando la distancia orbital aumenta, la energía proveniente de la estrella es débil y evapora menos agua; entonces, el CO₂ no es removido de la atmósfera con tanta eficiencia, sin embargo, las reacciones de descarboxilación en las zonas de subducción continúan formando CO₂, que es expulsado a la atmósfera por degasamiento volcánico. Este proceso acumula CO₂ en la atmósfera (Kasting, 1988 y 1989).

El ciclo de los carbonatos-silicatos es un ejemplo de la importancia de la actividad de las placas tectónicas. Sin este tipo de tectonismo los planetas de tipo terrestre perdería gradualmente los constituyentes de su atmósfera que reaccionan con la superficie.

1.4. Exoplanetas

Un planeta es un objeto que orbita alrededor de una estrella, con suficiente masa para que su gravedad propicie una forma prácticamente esférica. Los planetas han limpiado la vecindad de su órbita y nunca han sostenido reacciones de fusión nuclear en su centro (Dvorak, 2008).

Los planetas extrasolares, o exoplanetas, son aquellos que se encuentran fuera de nuestro Sistema Solar, orbitando alrededor de sus propias estrellas. Los astrónomos los buscaron por años hasta que el primero fue descubierto en 1995, orbitando una estrella similar al Sol (Mayor y Queloz, 1995). Poco tiempo después dos exoplanetas más fueron descubiertos orbitando otras estrellas (Marcy y Butler, 1996). Desde entonces se han descubierto más de 800 exoplanetas y la lista aumenta día con día[‡], permitiendo el diseño y ajuste de modelos para explicar su diversidad y abundancia.

Por el momento la mayoría de los exoplanetas descubiertos están orbitando estrellas de tipos espectrales que van de la F a la M y poseen tamaños similares al de Júpiter ($>100 M_{\oplus}$). No obstante, los modelos de formación y evolución de planetas indican que es muy probable que existan planetas rocosos, incluso en sistemas donde los planetas jovianos se hallan muy cerca de su estrella (Raymond *et al.*, 2006). Detecciones de Beaulieu *et al.* (2006) y Udry *et al.* (2007) sugieren que planetas con masas similares a la de la Tierra pudieran ser comunes (Beaulieu *et al.*, 2006).

[‡] Enciclopedia de los Planetas Extrasolares [en línea]. Virtual Observatory [consultada en febrero de 2013]. Disponible en <http://exoplanet.eu>.

1.4.1. Características de los exoplanetas potencialmente habitables

Los planetas rocosos son el lugar ideal para que la vida pueda desarrollarse (Selsis *et al.*, 2008). Se ha propuesto que los planetas habitables tengan por lo menos 1/3 de la masa de la Tierra, ya que planetas más pequeños perderían fácilmente su atmósfera (Kass y Yung, 1995). Como límite superior se consideran 10 M_{\oplus} , debido a que planetas con masas mayores tienden a acumular grandes cantidades de gas, produciendo atmósferas demasiado densas (Pollack *et al.*, 1996).

Es deseable que los planetas rocosos generen placas tectónicas activas, ya que como se mencionó anteriormente, la tectónica de placas permite el reciclado de los gases atmosféricos. En nuestro Sistema Solar, la Tierra es el único planeta rocoso que presenta tectónica de placas, por lo que se había cuestionado la factibilidad de que este tipo de planetas puedan desarrollar placas tectónicas. Sin embargo, Valencia y O'Connell (2007) hacen un estudio teórico sobre la factibilidad de que los planetas rocosos desarrollen tectonismo activo, concluyendo que es altamente probable que planetas terrestres más grandes a 1 M_{\oplus} presenten tectónica de placas. Valencia y O'Connell (2007) consideran que el movimiento de las placas tectónicas es un proceso que necesariamente involucra una falla, o rompimiento de la litosfera, provocando su deformación y subducción. A su vez, estos movimientos dependen de las propiedades mecánicas de las placas, las cuales están relacionadas con la masa del planeta. Sus resultados sugieren que mientras la masa de un planeta terrestre aumenta, la litosfera se adelgaza, provocando la formación de placas debido al aumento de las fuerzas de tensión que superan su resistencia. El proceso se favorece con la presencia de agua para lubricar el movimiento de las placas.

Algunos autores también han discutido la importancia del campo magnético que rodea a algunos planetas (ej. Stevenson *et al.* 1983). El campo magnético protege a las atmósferas de ser erosionadas por el viento solar (Lammer *et al.*, 2009). Para su formación se requiere que los planetas sean ricos en materiales magnéticos depositados en el núcleo como la magnetita o hematita. También se requiere que la fuerza de Coriolis sea lo

suficientemente grande como para causar un movimiento de convección en el núcleo externo del planeta. Modelos computacionales predicen que planetas terrestres donde existen placas tectónicas activas requieren una menor fuerza de Coriolis y, por lo tanto, forman un campo magnético incluso con movimientos de rotación lenta (Stevenson *et al.* 1983).

Otras características planetarias importante para la habitabilidad, son la excentricidad de la órbita y la oblicuidad del planeta. Ambas características permiten la aparición de estaciones anuales (Laskar *et al.*, 1993 y Dressing *et al.*, 2010). La excentricidad caracteriza a la elipse que describe la órbita de un planeta; mientras más parecida sea la órbita de un planeta a un círculo, la variación estacional es menor. Por el contrario, al aumentar la excentricidad, las órbitas planetarias describen elipses más largas, provocando variaciones estacionales extremas. Lo ideal para la vida sería que los planetas tuvieran excentricidades pequeñas, porque tendrían un clima relativamente estable. La Tierra, por ejemplo, tiene una excentricidad promedio de 0.028 (Dressing *et al.*, 2010). La oblicuidad del planeta también influye en la aparición de estaciones anuales. Se le llama oblicuidad, o variación axial, al ángulo que forma el eje de rotación de un planeta con respecto al eje perpendicular a la órbita. Al igual que la excentricidad, es deseable que los planetas tengan una oblicuidad pequeña, por ejemplo, la oblicuidad promedio de la Tierra es de 23.5°. Un factor importante para mantener estable la oblicuidad de la Tierra es la Luna; sin ella la Tierra oscilaría entre los 0° y los 85°, impidiendo la estabilización del clima (Laskar *et al.*, 1993).

Hasta el momento, los exoplanetas con masas entre $1/3 M_{\oplus}$ y $10 M_{\oplus}$ representan una pequeña fracción del total de planetas descubiertos, apenas 58 exoplanetas están en este rango de masas. Esto probablemente se deba a los límites de detección de las técnicas actuales (Udry y Santos, 2007). El mayor problema para detectar planetas terrestres es el brillo de la estrella, el cual es mayor que la luz reflejada y emitida por el planeta en alrededor de 10^{10} veces en el espectro de luz visible y 10^6 veces en el de infrarrojo. Esta condición hace que la detección de planetas con masas menores a $10 M_{\oplus}$ esté limitada a estrellas de baja masa, principalmente de tipo espectral M con ~ 0.5 veces la masa del sol (Segura, 2010).

1.4.2. Técnicas de detección

Las observaciones de exoplanetas están caracterizadas por mediciones indirectas donde los fotones detectados provienen de la estrella de fondo, o bien, son una mezcla de la estrella y el planeta. Estas técnicas indirectas incluyen la velocidad radial, tránsito, microlentes gravitacionales y astrometría. Son de gran utilidad para estimar las masas planetarias y constituyentes atmosféricos; además mediante la técnica de tránsito se puede estimar el tamaño de los planetas (Segura y Kaltenegger, 2010).

I. Velocidad Radial

Esta técnica, basada en el efecto Doppler, mide la desviación de las líneas en el espectro electromagnético de la estrella cuando un planeta esta orbitando a su alrededor. El planeta ejerce una fuerza gravitacional al orbitar la estrella central, de manera que la estrella gira sobre el centro de masa del sistema. Las oscilaciones pueden detectarse mediante leves cambios en las líneas espectrales según la estrella se acerca (corrimiento hacia el azul) o se aleja (corrimiento al rojo) del observador. Este método es exitoso para detectar planetas masivos orbitando muy cerca de la estrella (Segura y Kaltenegger, 2010).

II. Tránsito

Consiste en observar la estrella y detectar pequeños cambios en la intensidad de su luz. Estos cambios suceden cuando un planeta pasa delante de la estrella. El método de tránsito encuentra más fácilmente planetas de gran volumen; debido a que planetas similares en tamaño a Júpiter, al pasar entre nosotros y una estrella similar al Sol, causa una disminución en la luminosidad de la estrella del 1%; mientras que un planeta como la Tierra sólo causa una disminución de $10^{-4}\%$.

Los avances tecnológicos han permitido que los instrumentos abordo del telescopio espacial Kepler tengan la sensibilidad para detectar planetas del tamaño de la Tierra. El método de tránsito, junto con el de velocidad radial, pueden utilizarse para caracterizar mejor las atmósferas de los planetas (Segura y Kaltenegger, 2010).

III. Microlentes gravitacionales

Las lentes gravitacionales se forman cuando la luz proveniente de un objeto brillante se curva alrededor de un objeto masivo cuando se encuentran alineados con el observador (Wambsganss, 2006). Los avances sobre esta técnica permiten usar las lentes gravitacionales como telescopios para detectar planetas con masas similares a la Tierra (Segura y Kaltenegger, 2010).

IV. Astrometría

La astrometría mide el movimiento de las estrellas por el cielo, el movimiento de las estrellas a través del cielo presenta oscilaciones que pueden ser medidas. Instrumentos en el espacio capaces de medir el movimiento de las estrellas con una precisión de microsegundos de arco podrían encontrar planetas de alrededor de $10 M_{\oplus}$ (Segura y Kaltenegger, 2010).

1.4.3. Instrumentos

La búsqueda de vida fuera del Sistema Solar requiere de instrumentos colocados en el espacio (Meadows, 2005). Existen antecedentes de misiones espaciales con el objetivo de encontrar planetas similares al nuestro, por ejemplo CoRot (<http://smc.cnes.fr/COROT>) y Kepler (<http://kepler.nasa.gov>). En el futuro podríamos ser testigos de una nueva generación de satélites con instrumentos capaces de detectar planetas de masa similar a la de la Tierra y analizar la composición química de sus atmósferas. Como ejemplos de nuevos proyectos se puede citar a EChO (<http://sci.esa.int/echo>) y el telescopio espacial James Webb (<http://www.jwst.nasa.gov>).

I. CoRot

Esta misión de la Agencia Espacial Europea fue propuesta por primera vez por Catala *et al.* (1995) con el objetivo de buscar planetas extrasolares. CoRot fue lanzado en 1996, orbita en torno a la Tierra y utiliza la técnica de tránsito para encontrar planetas extrasolares (Rouan *et al.*, 2000). Se espera que CoRot descubra mayormente planetas del tamaño de Júpiter o más grandes, aunque sus instrumentos son lo bastante sensibles como para

detectar planetas rocosos de tan sólo un par de veces el tamaño de la Tierra (Bordé *et al.*, 2003). Otro de sus objetivos es el de estudiar la astrosismología, detectando temblores que tienen lugar en la superficie de las estrellas y que alteran su luminosidad. Este fenómeno permite calcular la masa, edad y composición química de las estrellas (Baglin *et al.*, 2002).

Su primer resultado relevante en la búsqueda de vida fue el descubrimiento del exoplaneta CoRot-7b, que tiene un radio aproximado de 1.7 veces el radio de la Tierra y probablemente es un planeta rocoso (Léger *et al.*, 2009). En su momento fue el planeta más pequeño del que se tuviera conocimiento.

II. Kepler

Kepler fue lanzado en el 2009 por la NASA. También utiliza la técnica de tránsito para buscar planetas, pero a diferencia de CoRot, Kepler orbita alrededor del Sol y cuenta con el fotómetro y la cámara más sensibles, que le permiten detectar planetas con tamaños similares al de la Tierra. Su telescopio tiene un campo de visión de 105 grados cuadrados, mientras que la mayoría de los telescopios tienen ángulos de visión de alrededor de un grado cuadrado. Con un campo de visión tan grande, Kepler puede monitorear el brillo de alrededor de 10000 estrellas al mismo tiempo por al menos 3.5 años (Borucki *et al.*, 2007).

Los principales objetivos de Kepler son: Determinar la frecuencia de planetas terrestres y gigantes, dentro o cerca de la zona habitable de las estrellas. Conocer las características orbitales de esos planetas. Determinar la frecuencia de planetas y sus características orbitales en sistemas de estrellas múltiples. Conocer las características de las estrellas que hospedan planetas (Koch *et al.*, 2010).

Kepler es capaz de determinar la distancia orbital, masa y radio de los planetas, por lo que puede estimar la densidad y suponer si es un planeta rocoso, además de concentrar su búsqueda dentro de las zonas habitables de las estrellas. Dadas sus características Kepler es ideal para buscar planetas habitables (Koch *et al.*, 2010). Al momento ha detectado poco mas de 3,538 planetas candidatos y ha confirmado la existencia de 246[§]. Un análisis

[§] Kepler. A search for habitable planets [en línea]. Ames Research Center, NASA [Consultada en febrero de 2014]. Disponible en http://www.nasa.gov/mission_pages/kepler/main/index.html.

reciente de los datos obtenidos por Kepler, indica que alrededor del 17% de las estrellas tienen planetas con tamaños similares a la Tierra y órbitas similares a las de Mercurio (Fressin *et al.*, 2013). Si se considera que hay cerca de 100 mil millones de estrellas en la vía láctea, podríamos suponer que hay cerca de 17 mil millones de planetas del tamaño de la Tierra.

Dentro de los descubrimientos más notables de la misión se encuentran planetas como Kepler-10b con $4.5 M_{\oplus}$, $1.4 R_{\oplus}^{**}$ y una densidad de 8.4 g cm^{-3} que lo colocan como el primer planeta rocoso descubierto (Batalha *et al.*, 2011). Otro planeta llamado Kepler-16, descubierto por la técnica de tránsito, fue el primer planeta orbitando un sistema de dos estrellas (Doyle *et al.*, 2011). Kepler-22b es un planeta con $2.4 R_{\oplus}$ orbitando dentro de la zona habitable de su estrella y aunque aún no se confirma que sea un planeta rocoso, de serlo, sería altamente probable que tuviera agua líquida sobre su superficie (Borucki *et al.*, 2012). Más recientemente se ha confirmado el descubrimiento de dos planetas de tamaños similares a la Tierra orbitando la estrella Kepler-20. El primer planeta tiene un radio de $1.03 R_{\oplus}$ y el segundo de $0.83 R_{\oplus}$. Los resultados preliminares sugieren que ambos podrían ser planetas rocosos (Fressin *et al.*, 2012).

III. EChO

El nombre de este telescopio espacial proviene del acrónimo en inglés *Exoplanet Characterization Observatory*. Es un proyecto que se encuentra en fase de estudio por parte de la Agencia Espacial Europea. Su objetivo será analizar la física y química de las atmósferas planetarias a partir de observaciones espectroscópicas de alta resolución.

EChO podrá determinar las fracciones de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, amoníaco y metano, también podrá medir el albedo, perfiles de temperatura y presión atmosférica; incluso medir las variaciones espaciales y temporales de la temperatura y composición química de las atmósferas planetarias. EChO dará prioridad a planetas entre 1 y 10 veces el tamaño de la Tierra y se espera que sea capaz de detectar satélites con un radio equivalente a un tercio del radio terrestre (Tinetti *et al.*, 2011).

** Radio de la Tierra

IV. Telescopio Espacial James Webb

El telescopio espacial James Webb (TEJW), construido por la NASA en conjunto con la Agencia Espacial Europea, pretende ser el reemplazo del telescopio Hubble. Es un gran telescopio en infrarrojo (6.6 m) que explorará fenómenos del espacio profundo, desde las galaxias lejanas, hasta planetas y estrellas cercanas. Además brindará a los científicos pistas sobre la formación del Universo y la evolución de nuestro sistema solar (Deming *et al.*, 2009).

El telescopio se ubicaría en el espacio, en el segundo punto de Lagrange, para mantener una órbita estacionaria a 1.5 millones de kilómetros. Sus instrumentos podrán determinar las características físicas y químicas de los planetas, incluyendo el análisis de sus atmósferas, por lo que podrá determinar el potencial de habitabilidad en los planetas que analice (Gardner *et al.*, 2006).

1.4.4. Exoplanetas de interés

Aunque día a día se descubren nuevos exoplanetas son pocos los que han sido objeto de interés en la búsqueda de vida. Actualmente hay siete exoplanetas que pudieran ser considerados potencialmente habitables^{††} (Tabla 2).

Tabla 2. Planetas potencialmente habitables (Catálogo de Exoplanetas Habitables).

<i>Exoplaneta</i>	$M (M_{\oplus})$	$R (R_{\oplus})$	$T_{superficial} (^{\circ}C)$	<i>ESI</i>
Gliese 581g	2.6	1.4	10	0.82
Gliese 667C c	4.9	1.9	27	0.79
Kepler-22 b	6.4	2.1	31	0.75
Tauí Ceti e	5	1.9	68	0.74
Gliese 163 c	8.3	2.4	61	0.68
HD 40307 g	8.2	2.4	6	0.67
Gliese 581d	6.9	2.2	-37	0.5

^{††} The Habitable Exoplanet Catalog [en línea]. Planetary Habitability Laboratory. Arecibo, Puerto Rico [Consultada en febrero de 2014]. Disponible en <http://phl.upr.edu>.

Los planetas en la tabla 2 son clasificados según su similitud con la Tierra mediante la escala ESI, siglas en inglés de *Earth Similarity Index*. La escala va de 0 a 1, siendo el valor más bajo para planetas que no tiene ninguna similitud con la Tierra y el valor más alto se otorgaría a planetas muy similares al nuestro; por ejemplo, planetas terrestres de composición y temperatura atmosférica similares a la Tierra obtendrían valores >0.8 , lo que supondría que serían aptos para mantener vida compleja; mientras que, con valores entre 0.5 y 0.8 sólo podrían ser habitados por organismos extremófilos (Schulze-Makuch *et al.*, 2011).

A la fecha el único exoplaneta con $ESI > 0.8$ es Gliese 581 g. Aunque este exoplaneta podría ser el de mayores posibilidades de habitabilidad, su existencia sigue siendo tema de debate (Baluev, 2012). El exoplaneta se encontraría en medio de la zona habitable de su estrella, de tipo espectral M menos caliente y masiva que el Sol. Gliese 581 g orbitaría a 0.146 UA y tendría una masa de 3 ó 4 veces la de la Tierra, por lo que si fuera un planeta rocoso se esperaría que tuviera una atmósfera y agua líquida sobre su superficie (Vogt *et al.*, 2010).

Algunos investigadores sospechan que debido a la cercanía con su estrella, Gliese 581 g tiene su movimiento de rotación sincronizado con su movimiento de traslación; es decir, que una cara del planeta siempre está apuntando a su estrella (Vogt *et al.*, 2010). Esto no necesariamente es un problema, ya que una atmósfera relativamente densa podría rotar alrededor del planeta debido a las diferencias de temperatura entre el lado expuesto a la estrella y el lado oculto. La rotación de la atmósfera produciría una temperatura promedio y probablemente extensas zonas del planeta podrían ser habitables (Joshi *et al.*, 1997).

Planetas con $ESI < 0.8$, como Gliese 667C c (Udry y Santos, 2007), Gliese 163 c^{**} y Gliese 581d (Udry *et al.*, 2007) que orbitan estrellas de tipo M con masas menores a la del Sol, podrían también tener agua líquida en sus superficies dependiendo de las características de sus atmósferas (Schilling, 2007; von Paris *et al.*, 2011 y Wordsworth *et*

^{**} Méndez Torres, Avel. *A Hot Potential Habitable Exoplanet Around Gliese 163* [en línea]. Planetary Habitability Laboratory. Arecibo, Puerto Rico. Agosto de 2012 [consultado en febrero de 2014]. Disponible en <http://phl.upr.edu/>.

al., 2011). Kepler-22 b orbita una estrella similar al Sol (Tipo G) a una distancia de 0.85 UA y tiene un periodo aproximado de 290 días. Se piensa que tiene agua líquida y muy probablemente una atmósfera con presión y temperatura comparables a las de nuestro planeta (Borucki *et al.*, 2012). Tau Ceti e también orbita una estrella tipo G de 0.8 veces la masa del Sol; si se confirma su existencia, se encontraría dentro de la zona habitable de su estrella y tendría una temperatura superficial de 68 °C, por lo que sólo sería apto para organismos termófilos (Tuomi *et al.*, 2012b). HD 40307 g orbita una estrella tipo K a una distancia de 0.6 UA; se estima que la zona habitable de su estrella está entre 0.43 y 0.85, por lo que el planeta se encuentra casi en el centro de la zona habitable, recibiendo alrededor del 60% de la energía que recibe la Tierra del Sol (Tuomi *et al.*, 2012a).

1.5. Caracterización Remota de Exoplanetas

El descubrimiento de planetas rocosos con tamaños similares al de la Tierra, dentro de las zonas habitables de sus estrellas, es sólo el primer paso en la búsqueda de vida por el Universo. Para reconocer si un planeta es adecuado para la vida, o incluso, si la vida existe sobre su superficie, se requieren técnicas de análisis remoto (Des Marais *et al.*, 2002). Para tales fines se han propuesto técnicas espectroscópicas que permiten obtener información de los componentes atmosféricos y su abundancia, mediante el análisis del espectro de luz visible e infrarroja provenientes de la estrella y el planeta (Cockell *et al.*, 2009).

En general un análisis espectroscópico se basa en estudiar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda. La radiación electromagnética que emite la materia se debe a las diferencias de energía (ΔE) entre las transiciones de los electrones de un nivel a otro. ΔE está relacionada con la frecuencia (ν) de la radiación emitida o absorbida a través de la ecuación de Bóhr, $\Delta E = h\nu$, donde h es la constante de Plank. La frecuencia y la longitud de onda (λ) guardan una relación inversa igual a $\nu = c\lambda^{-1}$, donde c es la velocidad de la onda. Cada elemento o molécula produce un espectro de radiación electromagnética característico a partir del cual pueden ser identificados (Cruz *et al.*, 1986).

Como los planetas brillan reflejando la luz de su estrella en el visible e IR cercano y emiten en el IR medio, el espectro de los planetas contiene las bandas de absorción o emisión características de las especies químicas presentes en su superficie y atmósfera (Des Marais *et al.*, 2002). Incluso mediante el análisis matemático de espectros de emisión se puede determinar la abundancia relativa de los constituyentes atmosféricos (Miller-Ricci, 2009 y Benneke y Seager, 2012).

1.5.1. Bioseñales

La vida produce una serie de moléculas que pueden ser detectadas remotamente; éstas poseen la característica de estar fuera del equilibrio termodinámico (Lovelock, 1965) por lo que su presencia o abundancia no tendría explicación si sólo son considerados fenómenos geoquímicos. A las señales que estas moléculas producen en el espectro electromagnético se les conoce como bioseñales. (Des Marais *et al.*, 2002, Meadows, 2005 y Cockell *et al.*, 2009). Se han propuesto varias moléculas indicadoras de vida, las más relevantes son el O₂, O₃, N₂O y CH₄. El agua aunque no es producto de la vida y no se le considera propiamente una bioseñal, si se considera su detección indispensable para determinar la habitabilidad de un planeta.

Existen varios estudios sobre la capacidad de detección de las bioseñales bajo diferentes condiciones, encontrando diferencias entre la intensidad de la señal y el tipo de estrella. Estas diferencias son atribuidas a la cantidad de radiación, principalmente UV, que recibe la atmósfera (Segura *et al.*, 2003 y 2005). La capacidad de detección de las bioseñales también depende del periodo geológico y la etapa evolutiva en la que se encuentre la vida, ya que se requiere tiempo para que los gases producidos por la actividad biológica se concentren hasta alcanzar niveles que permitan su detección (Catling y Claire, 2005).

En la Tierra, las abundancias de O_2 , O_3 , N_2O y CH_4 han variado a lo largo de su historia (Figura 2). El CH_4 por ejemplo pudo haber existido en la atmósfera desde el Arqueano en cantidades considerables, mientras que el O_2 producido por fotólisis del agua estaría en cantidades tan bajas que no sería fácilmente detectable en esa misma época. Durante el Proterozoico los niveles de oxígeno atmosférico aumentaron debido a la fotosíntesis. En este mismo periodo el CH_4 también es abundante, por lo que ambas especies químicas pudieron ser detectadas simultáneamente, lo que hubiera sido una buena evidencia de vida. Actualmente los niveles de metano son mucho más bajos que en el pasado por lo que no es fácilmente detectable, sin embargo, las cantidades de O_2 sólo pueden ser explicadas por fotosíntesis. Además la detección de pigmentos superficiales y agua serían indicadores de la presencia de vida en la Tierra (Kasting y Catling, 2003).

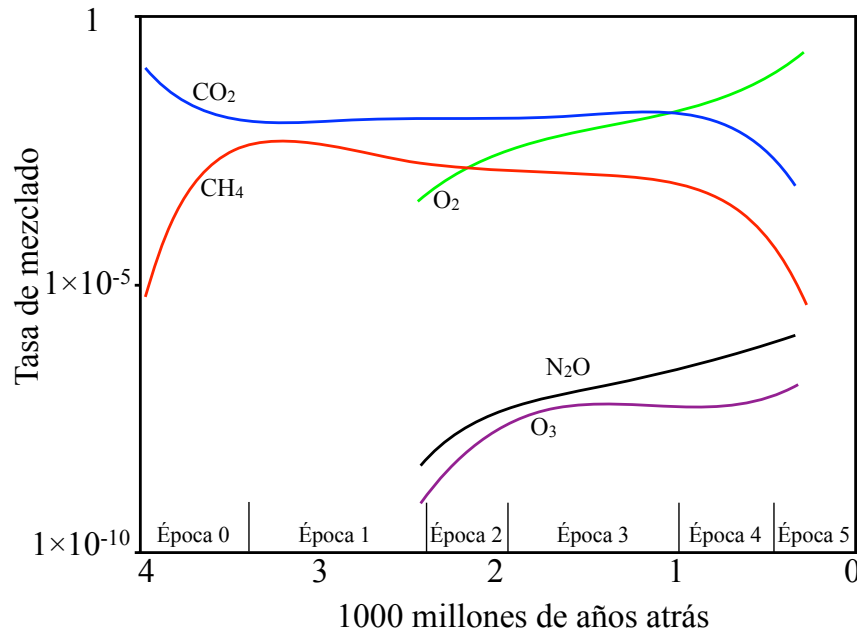


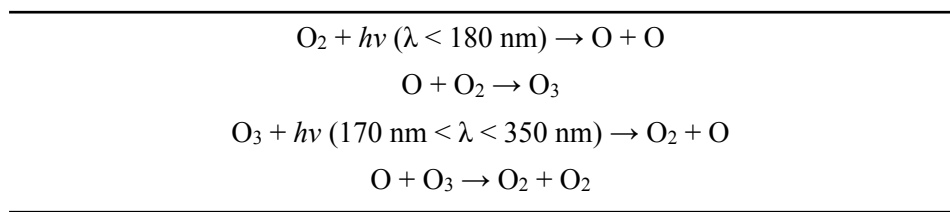
Figura 2. Evolución de las *bioseñales en la Tierra*. Tasas de mezclado superficiales estimadas de los principales gases producidos por la vida en diferentes eras geológicas (Catling y Claire, 2005). Se usan las tasas de mezclado como una forma de expresar abundancias. La tasa de mezclado está definida como el número de moléculas de una especie química entre el total de moléculas de todas las especies.

Es necesario analizar a las moléculas propuestas como bioseñales dentro de su contexto geológico para descubrir falsos positivos o negativos. Por ejemplo, en la Tierra actual el O₂ tiene una abundancia del 21% del volumen de la atmósfera igual a 0.2 bares; sin embargo, se piensa que en la Tierra primitiva, antes de la aparición de la vida y la fotosíntesis, el O₂ tuvo una abundancia de 10⁻¹³ veces la abundancia actual (Kasting, 1993 y Kasting y Catling, 2003). No obstante, en ese mismo periodo geológico la parte alta de la atmósfera pudo haber tenido una abundancia de O₂ de 0.2% debido a la fotólisis de CO₂ (Kasting, 1993). Una vez que la vida surgió en nuestro planeta y la fotosíntesis comenzó a producir O₂, hicieron falta unos mil millones de años para que este gas alcanzara su abundancia actual (Catling y Claire, 2005), por lo que cabe la posibilidad de que exista vida en algún planeta sin que sea posible detectar O₂ (Segura *et al.*, 2007). Esto sería considerado un falso negativo.

Se han identificado dos escenarios en los que el O₂ y el O₃ pueden acumularse sin ser producto de la actividad biológica y generar falsos positivos. El primer escenario es producido por un efecto de invernadero desbocado como el que se piensa ocurrió en el Venus primitivo, donde la fotólisis de agua seguida del escape hacia el espacio de H₂ formó O₂ (Kasting, 1997). El segundo escenario ocurre en planetas congelados como Marte, lo suficientemente masivos como para retener gases pesados, pero no tanto como para mantener vulcanismo. En este tipo de planetas las reacciones que eliminarían O₂ de la atmósfera podrían verse inhibidas, ya que la superficie congelada podría impedir el contacto del O₂ con minerales, evitando su oxidación, y la falta de vulcanismo evitaría que los gases reducidos escapen a la atmósfera impidiendo que el O₂ reaccione con ellos. La atmósfera marciana tiene 0.1% de O₂, aunque planetas ligeramente mayores podrían contener más si generaran la suficiente gravedad para impedir el escape de este gas al espacio (McElroy y Donahue 1972).

La fotólisis del O₂ es la única fuente de O₃ en la atmósfera de un planeta terrestre, por lo que su detección confirma la presencia de oxígeno atmosférico. La abundancia de ozono es muy sensible a la radiación UV, en general se produce más O₃ a mayor cantidad de UV con longitudes de onda menores a 180 nm. Por otro lado, el O₃ es fotolizado a longitudes de onda entre 170 nm y 350 nm mediante la serie de reacciones descritas en la tabla 3.

Tabla 3. *Fotólisis de O₃.*



Estudios computacionales sugieren que planetas con agua y CO₂ atmosférico, dentro de la zona habitable, tendrían O₂ y O₃ en su atmósfera. Sin embargo, después de considerar la química atmosférica, en particular el efecto de la adsorción de especies oxidadas en el agua de lluvia, Segura *et al.* (2007) concluyen que las abundancias de O₂ y O₃ serían mínimas, por lo que no podrían ser detectadas en el espectro del planeta. De detectarse O₂ en un planeta con agua y CO₂, sería probablemente producido por alguna actividad biológica (Segura *et al.*, 2007).

El N₂O es un gas de invernadero producido en abundancia por la vida y únicamente en trazas por procesos abióticos. Casi todo el N₂O de la Tierra es producido por bacterias anaerobias desnitrificantes (Nna-Mvondo *et al.*, 2005). En la atmósfera terrestre se incrementó desde el proterozoico como resultado de la protección del O₃ a los rayos UV (Segura *et al.*, 2003). La detección del N₂O es complicada debido a que no tiene señal en el espectro visible y aunque presenta tres bandas en el infrarrojo se requieren de espectros de alta resolución para poder distinguirlas, ya que se traslapan con las señales producidas por el H₂O, CO₂ y CH₄. Por esta razón es poco probable que las primeras misiones con la capacidad para analizar atmósferas planetarias busquen esta especie (Kaltenegger *et al.*, 2010).

1.5.2. El experimento Galileo

En 1989 fue lanzada la misión Galileo con el objetivo de estudiar algunos de los satélites Jovianos, así como la atmósfera y el entorno magnético de Júpiter. Cuando se encontraba a 960 km sobre el Mar Caribe los instrumentos de la misión analizaron la luz reflejada por la Tierra. El objetivo de este experimento era observar a nuestro planeta como se observaría cualquier otro exoplaneta, buscando evidencias de actividad biológica (Sagan *et al.*, 1993).

Los resultados muestran que el planeta está cubierto por grandes cantidades de vapor de agua, nieve y océanos. También se detectó demasiado O₂ en la atmósfera, más del doble del que podría producirse por la fotólisis del agua. Una posible explicación a las altas abundancias de O₂ es que sea formado por fotosíntesis. El experimento Galileo detectó un pigmento superficial ampliamente distribuido por la superficie del planeta cuyo origen no parece ser mineral. El pigmento tiene una marcada absorción en el límite rojo del espectro visible y puede ser atribuido a los compuestos químicos involucrados en la fotosíntesis. El CH₄ también es detectado con una concentración estimada de ~1 ppm, alrededor de 140 ordenes de magnitud por arriba de su valor esperado al equilibrio termodinámico, si consideramos una atmósfera rica en O₂.

Además de encontrar moléculas asociadas a la vida en abundancias por arriba del equilibrio termodinámico, Galileo también detectó emisiones moduladas de radio provenientes del planeta. Todas las evidencias encontradas son señales de la existencia de una civilización (Sagan *et al.*, 1993).

Con excepción de las emisiones moduladas de radio, la mayoría de las evidencias químicas de vida encontradas por la misión Galileo podrían haber sido detectadas, si el experimento se hubiera hecho hace 10⁹ años. La misión Galileo constituye el único experimento exitoso sobre nuestra habilidad para detectar vida (Sagan *et al.*, 1993).

1.6. El metano

El metano está constituido por un átomo de carbono con una hibridación sp^3 que le permite formar cuatro enlaces covalentes con átomos de hidrógeno a los que acomoda en los vértices de un tetraedro regular (Figura 3). Es una sustancia no polar con puntos de fusión y ebullición de -183 °C y -161.5 °C respectivamente, por lo que se presenta en forma de gas a temperatura y presión ambientales. Tiene muy baja solubilidad en agua (3.3% v/v a 20 °C), sin embargo, puede formar hidratos a presiones elevadas y temperaturas bajas. Por el contrario, es muy soluble en disolventes orgánicos como éter y alcohol (Cotton *et al.*, 1999).

Los hidratos de CH_4 pueden estabilizarse en clatratos. En la Tierra, los clatratos son abundantes en el fondo marino, estabilizados por las altas presiones y bajas temperaturas (Buffett y Archer, 2004). En el Sistema Solar, las diferentes condiciones de presión y temperatura les permitirían existir en diferentes ambientes, por lo que se proponen como importantes contenedores de metano (ej. Lunine y Stevenson, 1985).

1.6.1. Distribución de metano en el Sistema Solar

El metano es una molécula ampliamente diseminada por el Sistema Solar y su distribución, al igual que la del resto de los volátiles, está determinada por el gradiente de temperaturas producido por la radiación solar. Esto significa que en la parte interna del Sistema Solar, las temperaturas superficiales de los planetas son lo suficientemente altas como para evaporar

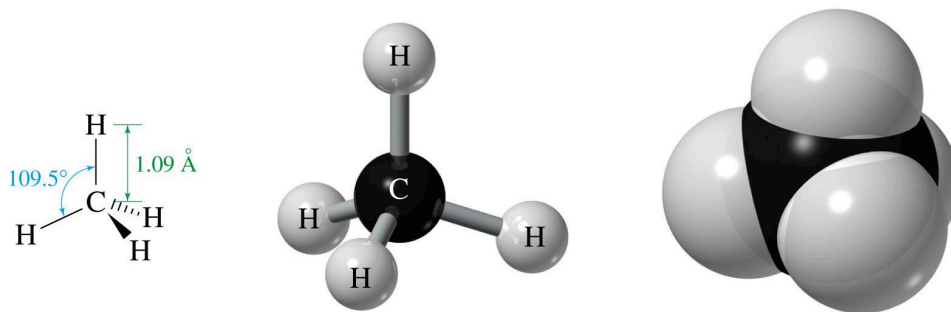


Figura 3. *Metano.* Representación de la molécula.

o sublimar compuestos volátiles; una vez en la atmósfera, los gases son descompuestos por fotólisis y las especies resultantes son posteriormente arrastradas por el viento solar. En la parte externa del Sistema Solar las temperaturas permiten que los compuestos volátiles se conserven en hielos. El resultado es la formación de planetas terrestres pobres en metano hacia la parte interna del Sistema Solar y planetas gigantes ricos en metano además de otros volátiles hacia la parte externa (Cloutier, 2007).

Los volátiles presentes en los planetas interiores (Mercurio, Venus, Tierra y Marte) proceden en su mayor parte del degasamiento de su interior (Cloutier, 2007). Aunque Mercurio por su cercanía al Sol no tiene propiamente una atmósfera, cerca de su superficie se encuentran trazas de He, H₂, O₂, Na, K y Ca sin que exista evidencia de CH₄ en él (Broadfoot *et al.*, 1974 y 1976; Kumar, 1976; Potter y Morgan, 1985; Hunten *et al.*, 1988).

En Venus los instrumentos de la misión Pioneer detectaron CH₄ (de 1000 a 6000 ppm) entre otros gases (Hoffman *et al.*, 1979 y Oyama *et al.*, 1980b); no obstante, mediciones posteriores pusieron en duda esos resultados al sospechar de una posible contaminación en los instrumentos de la Pioneer (ej. Oyama *et al.*, 1980a; Lewis y Kreimendahl, 1980; Donahue y Hodges, 1993; Bézard y De Bergh, 2007).

Un caso raro es Marte, donde según la termodinámica el CH₄ no debería de encontrarse presente (Atreya, 2007; Zahnle *et al.*, 2011); sin embargo, una posible señal de metano fue descubierta por Krasnopolsky *et al.* (1997), quienes estimaron una concentración de alrededor de 0.07 ppb. Aunque mediciones posteriores han estimado concentraciones de tan sólo 0.01 ppb (Krasnopolsky *et al.*, 2004 y Formisano *et al.*, 2004).

Los primeros tres grupos que reportaron la existencia de metano en Marte basaron sus cálculos en la detección de una señal apenas distinguible entre el ruido de fondo, lo que provocó que autores como Zahnle *et al.* (2011) pusieran en duda la existencia de este gas. Sin embargo, Mumma *et al.* (2009) y Fonti y Marzo (2010) reportaron una señal clara y sus cálculos son consistentes con concentraciones de 0.01 ppb (Mumma *et al.*, 2009 y Fonti y Marzo, 2010).

Si bien ya está confirmada la existencia de metano en Marte, sus fuentes siguen siendo desconocidas (Atreya *et al.*, 2011). Se estima que su producción anual es de unas 250 toneladas de las cuales un 2% puede provenir de impactos de cometas y un 4% por meteoritos, lo que explicaría solamente un 6% del total (Krasnopolsky *et al.*, 2004). Más recientemente Bar-Nun y Dimitrov (2007), basándose en resultados experimentales y cálculos teóricos, proponen que la fotólisis de H₂O en presencia de CO puede ser también una fuente de CH₄; sin embargo, Krasnopolsky (2007) desestima ésta propuesta ya que los mecanismos que la explican no están justificados por la química en las condiciones ambientales marcianas (Krasnopolsky, 2007).

Fonti y Marzo (2010) elaboraron un mapa de abundancias de CH₄ superficial que revela dos fuentes focalizadas en regiones sobre la superficie marciana. Estas regiones están relacionadas con reservorios subterráneos de agua donde podrían ser factibles reacciones de serpentinización. Lo anterior apoyaría las propuestas de autores como Oze y Sharma (2005) y Lyons *et al.* (2005) que proponían a este tipo de reacciones como otra probable fuente de metano. Por otro lado algunos autores piensan que es posible la metanogénesis por rutas metabólicas (ej. McCollom, 1999; Weiss *et al.*, 2000; Jakosky *et al.*, 2003; Varnes *et al.*, 2003 y Buford, 2010). Apoyando a esta hipótesis está el descubrimiento de hielo (Mellon y Phillips, 2001) que podría proporcionar ambientes protegidos del exceso de radiación, permitiendo la existencia de colonias de organismos metanógenos similares a los que habitan en la Tierra (Chapelle *et al.*, 2002).

Se ha calculado que el metano presente en Marte hubiera sido destruido por completo en unos 350 años a consecuencia de sus reacciones con la atmósfera y el suelo. Estas reacciones están listadas en la tabla 4, siendo la fotólisis directa por radiación solar Lyman-

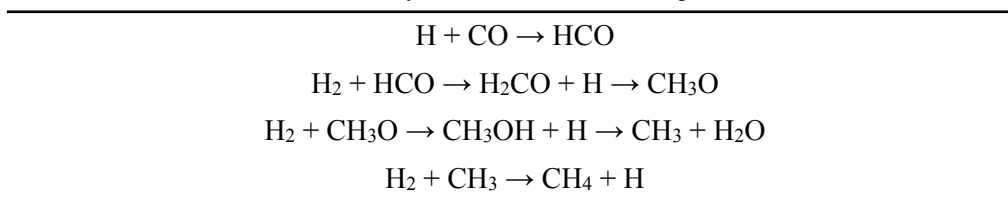
Tabla 4. *Sumideros de CH₄ en Marte.* Las 3 primeras reacciones ocurren en la atmósfera, mientras que la reacción 4 ocurre en el suelo (Krasnopolsky *et al.*, 2004).

-
1. $\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$
 2. $\text{CH}_4 + \text{O}(1\text{D}) \rightarrow \text{CH}_3 + 2\text{OH}$
 3. $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 4. $\text{CH}_4 + \text{O} (\text{del suelo}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$
-

alfa, cerca de los 80 km sobre la superficie, la que más CH₄ destruye (Krasnopolsky *et al.*, 2004). Dado el corto tiempo de vida que tiene el metano en la atmósfera deberían existir fuentes que produzcan un flujo de entre $\sim 2 \times 10^5$ y 2×10^9 moléculas cm⁻² s⁻¹ para sostener los niveles observados (Onstott *et al.*, 2006).

Los planetas externos son gigantes gaseosos con atmósferas dominadas por H₂ y He. Júpiter, por ejemplo, tiene casi 318 M_⊕ y es el segundo cuerpo más grande del Sistema Solar después del Sol. Contiene menos de 0.1% de CH₄ en su atmósfera, formado a partir de la reducción del CO mediante el sistema de reacciones mostrado en la tabla 5 (Atreya y Wong, 2005).

Tabla 5. Reacciones de formación de CH₄ en los planetas externos.



En Saturno pudiera estarse formando CH₄ de la misma manera que en la atmósfera de Júpiter y alcanzar concentraciones similares. Tanto en Saturno como en Júpiter, el metano puede ser descompuesto por fotólisis directa: $\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$, la cual ocurre en el intervalo de 97 a 163 nm en las partes altas de sus atmósferas (Courtin *et al.*, 1984 y Moses *et al.*, 2000).

En Urano y Neptuno se han observado abundancias de CH₄ de alrededor del 2% y se cree que al igual que en Saturno y Júpiter, el CH₄ es fotolizado en la parte alta de la atmósfera formando hidrocarburos más grandes, principalmente acetileno y etano, además de etileno, metilacetileno y diacetileno (Lunine, 1984; Bézard *et al.*, 1991; Burgdorf *et al.*, 2003 y 2006 y Meadows *et al.*, 2008). Plutón presenta una capa muy tenue de gases donde el CH₄ puede tener una abundancia menor al 1%, debida a la sublimación de hielos superficiales (Young *et al.*, 1995 y Doute, 1999). Los hielos de la superficie de Plutón pueden estar compuestos por 1.5% de CH₄ sólido (Fink *et al.*, 1980; Owen *et al.*, 1993 y Lellouch *et al.*, 2009).

En cuanto a los satélites de los planetas externos, Caronte es de aproximadamente la mitad del tamaño de Plutón, con el que forma un sistema de dos cuerpos por lo que su observación directa es complicada (Stern, 1992) y no está claro si existe metano en él. La poca información sobre la composición individual de Caronte no aporta evidencias de que exista CH₄ (Sawyer *et al.*, 1987 y Fink y Disanti, 1988).

Las observaciones de la sonda Voyager sobre Tritón, satélite de Neptuno, muestran que su atmósfera está predominantemente compuesta por H₂ y contiene cerca de 100 ppm de CH₄ a poca altura de la superficie (Owen y Cess, 1975; Tyler *et al.*, 1989 y Bézard *et al.*, 1991) y alrededor de 0.05% en los hielos superficiales (Cruikshank *et al.*, 1982 y 1993).

Titán es el mayor satélite de Saturno. Tiene una atmósfera relativamente densa compuesta por cerca de 94% de N₂. Además de la Tierra, Titán es el único cuerpo que posee una atmósfera densa con nitrógeno como su componente principal. Contiene un 5% de CH₄ atmosférico superficial cuyo origen no se ha podido explicar del todo, ya que la química atmosférica no permite la formación de CH₄. Se piensa que originalmente Titán no tenía atmósfera, por lo que el CH₄ puede provenir de clatratos formados en la subnebulosa que dio origen a ese satélite (Mousis *et al.*, 2002). Otra propuesta es que el metano sea producido por procesos geotérmicos como la serpentización (Niemann *et al.*, 2005) y posteriormente, debido al aumento de luminosidad del Sol al evolucionar, las especies volátiles sublimaron y formaron su actual atmósfera (Tobie *et al.*, 2006).

Existen varios modelos matemáticos basados en los resultados de la sonda Voyager sobre Titán que sugieren que el tiempo de vida media del CH₄ atmosférico está en un intervalo de 10 a 100 millones de años, debido a que en la estratosfera de Titán el CH₄ es fotolizado por la luz ultravioleta produciendo radicales de vida media corta como CH₃, CH₂ ó CH, los que al combinarse forman hidrocarburos más pesados como etano, propano y benceno (Yung *et al.*, 1984; Gazeau *et al.*, 2000 y Wilson y Atreya, 2004).

Así como las condiciones de presión y temperatura en la Tierra están cerca del punto triple del agua, en Titán las condiciones ambientales están cerca del punto triple del metano, por lo que es capaz de evaporarse de la superficie, condensarse en la atmósfera, formar nubes y llover formando un ciclo (Toon *et al.*, 1988; Atreya *et al.*, 2006; Lunine y Atreya, 2008 y Roe, 2012).

En Titán abundan los compuestos orgánicos y varios de éstos pueden ser de importancia biológica (Sagan y Thompson, 1984 y Clark *et al.*, 2010). Se ha analizado la posibilidad de que la vida pueda emerger o incluso existir, ya que cuenta con agua líquida, especies orgánicas y fuentes de energía (Raulin, 2008). Otros autores incluso han propuesto la existencia de organismos metanógenos (ej. McKay y Smith, 2005 y Schulze-Makuch y Grinspoon, 2005) sin que hasta el momento se haya encontrado evidencia de su presencia.

En el gas y polvo que se encuentran en el medio interplanetario se ha detectado CH₄, tanto en estado gaseoso, como sólido (Lacy *et al.*, 1991). También se encuentra ampliamente difundido en el medio interestelar donde se ha observado en hielos con abundancias de entre 1 y 4% relativas al agua (Gibb *et al.*, 2004). En este tipo de medios tan poco densos (de 5 a 100 partículas cm⁻³) pueden ocurrir reacciones químicas. El CH₄ se puede formar en la superficie de las partículas de polvo, donde los átomos de hidrógeno pueden combinarse con átomos de carbono ya sea por una reacción ion-molécula y posterior condensación sobre la superficie de polvo, o bien, reaccionando directamente sobre la superficie (D'Hendecourt *et al.*, 1985).

También se ha detectado CH₄ en cometas. Probablemente el más estudiado sea el cometa Halley donde se ha detectado en abundancias de 2% en relación al agua (Allen *et al.*, 1987). Otros datos sobre la abundancia de CH₄ en hielos de núcleos de cometas van de aproximadamente 0.6% a 1% de abundancia relativa al H₂O (ej. Bockelée-Morvan *et al.*, 2000; Kawakita *et al.*, 2003 y Crovisier *et al.*, 2004). Aunque estudios computacionales y de laboratorio sugieren que pudiera superar en algunos casos el 10% (Huebner, 1985) y tener velocidades de producción de 1×10^{27} moléculas por segundo como las estimadas para el cometa C/1996 B2 Hyakutake (Mumma *et al.*, 1996).

1.6.2. Distribución de metano en la Tierra

En nuestro planeta el metano es un potente gas de efecto invernadero, 23 veces más eficiente que el dióxido de carbono. Debido a que es 220 veces menos abundante que el CO₂ atmosférico no se considera que contribuya de manera importante al calentamiento de la atmósfera terrestre (Houghton *et al.*, 1996). Actualmente los niveles de metano en la atmósfera son de alrededor de 1.6 a 1.8 ppmv; en la superficie se encuentra distribuido homogéneamente, aunque una amplia zona sobre Europa, Asia y el norte de Argentina presentan las mayores concentraciones de este gas debido a la actividad humana; mientras que en la estratosfera la distribución del metano se centra hacia el ecuador (Figura 4).

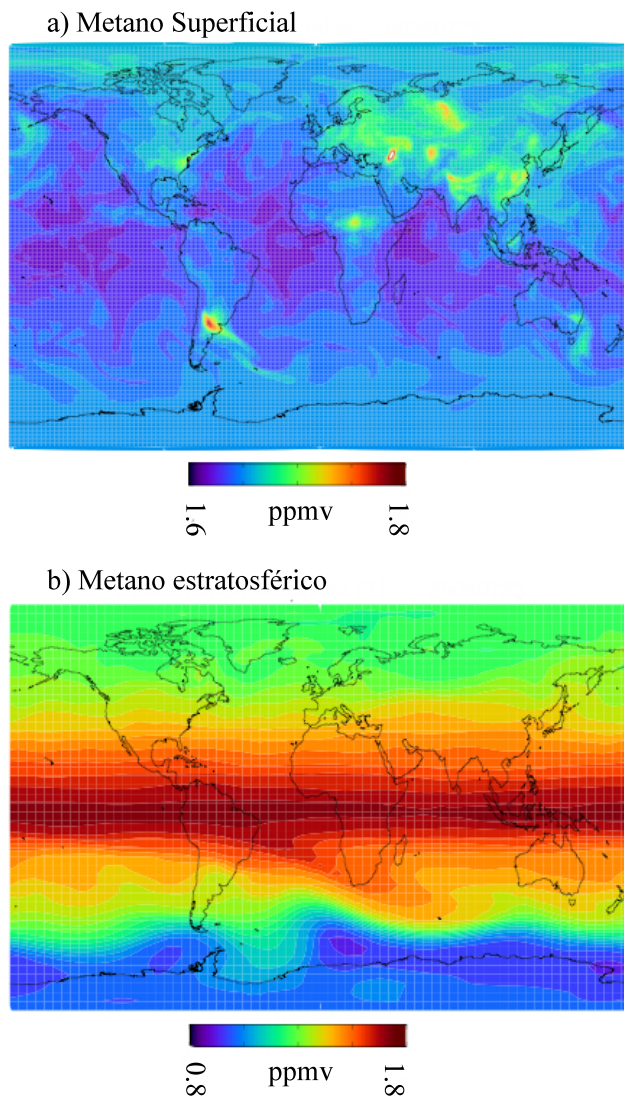


Figura 4. Distribución de metano en la atmósfera terrestre. a) Metano superficial y b) Metano estratosférico. (<http://earthobservatory.nasa.gov>).

Gracias a mediciones en hielos antárticos contamos con un registro de las concentraciones de metano de varios miles de años atrás, el cual muestra cómo los flujos de metano oscilaban alrededor de las 0.7 ppmv, con mínimos y máximos de 0.35 y 0.80 ppmv durante los periodos glaciales e interglaciares (Figura 5) (Loulergue *et al.*, 2008). El CH₄ ha aumentado desde 0.7 ppmv hasta ~1.7 ppmv en épocas actuales. Este aumento corresponde a la actividad humana, incluso se tienen mediciones que confirman un incremento de alrededor del 7% anual desde el año de 1983 (Figura 6) (Houghton *et al.*, 1996 y Wuebbles y Hayhoe, 2002).

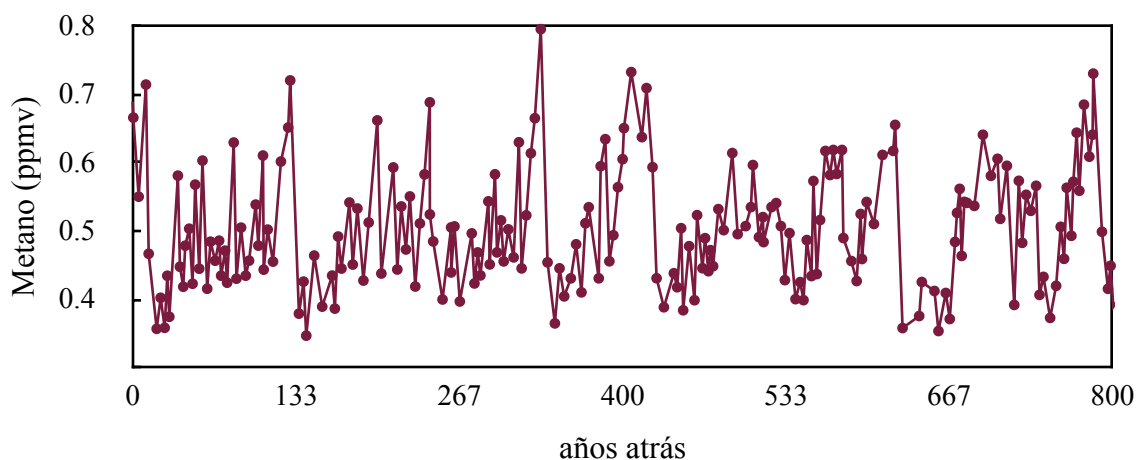


Figura 5. Variaciones de CH₄ atmosférico. Registros de abundancia de metano desde 800 años atrás obtenidos del análisis del núcleo de hielo conocido como EPICA (*European Project for Ice Coring in Antarctica*) Dome C, localizado a 75° 06' S, 123° 21' E, a 3233 m sobre el nivel del mar. (<http://www.ncdc.noaa.gov/paleo/metadatas/noaa-icecore-6093.html>; Loulergue, *et al.*, 2008).

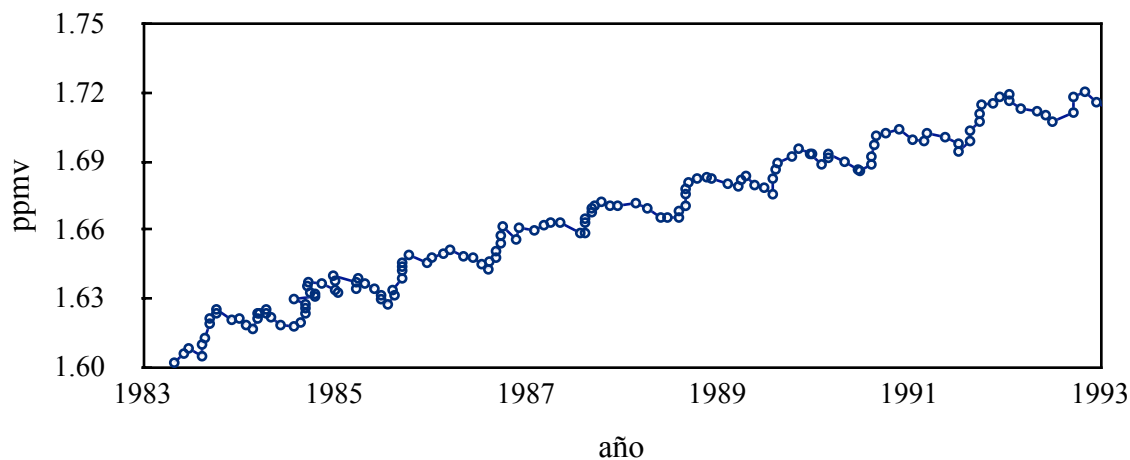


Figura 6. Abundancia de CH₄ atmosférico. Registros de abundancia de metano en la atmósfera en el periodo de 1983 a 1993.

La gran capacidad que tiene el metano para producir un efecto de invernadero ha preocupado a los científicos, quienes estudian de cerca sus emisiones y consecuencias, siendo la más obvia el cambio climático. Actualmente, alrededor del 50% de las emisiones globales de metano son debidas a la actividad humana directa (minería o industria) o indirecta (agricultura o ganadería), esto ha provocado un desequilibrio de aproximadamente 20 Tg al año que contribuyen al calentamiento global ($\sum(\text{Fuentes}) - \sum(\text{sumideros}) = 20 \text{ Tg año}^{-1}$).

La Tierra cuenta con grandes reservas de metano guardado en la capas de hielo que se encuentran permanentemente congeladas en regiones frías, polares, periglaciares o en el fondo marino. A esta capa se le conoce como permafrost. Debido al calentamiento global el permafrost comienza a derretirse dejando escapar a la atmósfera el CH_4 almacenado en él. Algunos estudios estiman que alrededor de 10 Tg de CH_4 emanan cada año como consecuencia del descongelamiento de estas capas (Houghton *et al.*, 1996). Este es un problema grave ya que se estima que el potencial energético en el permafrost debido al metano es mucho más grande que el de otras fuentes de energía fósiles como el petróleo (Kvenvolden, 1993). Por lo tanto, el escape a la atmósfera de una pequeña fracción de este gas podría provocar un abrupto calentamiento atmosférico (Shakhova *et al.*, 2010).

Debido a lo anterior mucha de la literatura referente al metano está enfocada al problema del calentamiento global, por lo que es más común que sus fuentes sean clasificadas en naturales y antropogénicas; no obstante, para fines de este trabajo se reagruparon las fuentes de metano en biogénicas, donde la acción de la vida está implicada directa o indirectamente mediante reacciones químicas que alteran su equilibrio termodinámico, y geológicas, donde la producción de metano es resultado de reacciones químicas abióticas cuyo equilibrio es determinado exclusivamente por la termodinámica.

En coherencia con las definiciones hechas sobre las fuentes biogénicas y geológicas, los hidratos de metano localizados en el permafrost y fondo marino no se incluyen como una fuente en la tabla 6. La principal razón es que la liberación de metano a la atmósfera, a partir de los hidratos de metano, es producto de un cambio de estado físico y no de un proceso químico de síntesis. El metano almacenado en el permafrost o fondo marino debió ser formado por una o varias fuentes mencionadas en la tabla 6 y posteriormente almacenado en forma de hidrato de metano; sin embargo, no se encontró suficiente información en la literatura como para poder clasificar el origen del metano en el permafrost y fondo marino.

Tabla 6. Fuentes de metano terrestre (Datos tomados de Wuebbles y Hayhoe, 2002).

<i>Fuente</i>	<i>Tg año⁻¹</i>	<i>%</i>
<i>Biogénicas</i>		
Humedales (incluidos los pantanos y cultivos como los arrozales)	225	37
Descomposición de biomasa (como hojarasca y humus, incluidos los basureros)	105	17
Animales (Incluida la ganadería)	115	19
Artrópodos	20	3
Océanos y cuerpos de agua (descomposición de sedimentos y actividad bacteriana en ambientes marinos)	15	3
Producción de energía (de origen antropogénico, se refiere a la extracción de combustibles)	110	18
<i>Geológicas</i>		
Serpentinización	16	3

1.6.3. Fuentes biológicas

Simulaciones con modelos numéricos sugieren que el CH₄ no debería de existir en la atmósfera terrestre actual, ya que sus concentraciones calculadas al equilibrio termodinámico deberían ser de 10⁻¹⁴⁵ en fracción mol; no obstante, sus diversas fuentes mantienen una concentración de alrededor de 1.7 ppm (Levine *et al.*, 1985). Esto implica que el metano es producto de fuentes constantes y ampliamente distribuidas, que mantienen su concentración atmosférica por arriba de lo que se esperaría debido a su equilibrio termodinámico. Se estima que las fuentes superficiales producen unos 535 Tg año⁻¹, equivalentes a 3.3×10¹³ moles año⁻¹ (Houghton *et al.*, 1996), aunque en la literatura las tasas de producción varían de 505 a 552 Tg año⁻¹ (ej. Khalil y Rasmussen, 1983 y Houweling *et al.*, 2006).

En la Tierra, el CH₄ es producido casi en su totalidad por fuentes biológicas directas como la acción de organismos metanógenos, e indirectas como la descomposición de materia orgánica (Houweling *et al.*, 2006). La producción de metano por microorganismos metanógenos es la principal fuente de metano biológico. Este es un tipo particular de metabolismo donde la presencia de oxígeno inhibe el crecimiento de los organismos metanógenos. Los metanógenos puede formar metano de dos formas, la primera implica la utilización de CO₂, mediante la reacción: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Thauer, 1998), la segunda es a partir de moléculas orgánicas como el ácido acético, metanol o metilamina como aceptores terminales de electrones, por ejemplo, $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (Fukuzaki *et al.*, 1990).

Los organismo metanógenos no tienen núcleo por lo que pertenecen a un grupo muy antiguo llamado procariotas, miembros de las arqueobacterias. Son anaerobios estrictos (mueren en presencia de oxígeno) que pueden habitar libres en ecosistemas como terrenos pantanosos, sedimentos acuáticos o incluso en el subsuelo, en las fuentes hidrotermales del fondo oceánico y en las reservas de petróleo. Los organismos metanógenos de vida libre

producen el 57% del metano atmosférico (García *et al.*, 2000). También pueden habitar como huéspedes en los intestinos de rumiantes como las vacas, contribuyendo con un 19% y parásitos de las termitas y organismos similares aportando un 3% (Galperin, 2007; Khalil *et al.*, 2007).

Otra fuente biogénica es la descomposición de materia orgánica a altas presiones y temperaturas, mediante una ruptura térmica que produce metano e hidrocarburos de cadena larga por un proceso similar al *cracking* para la producción de olefinas (Tissot y Welter, 1984). Posteriormente el gas formado escapa a la superficie cuando los yacimientos de petróleo, carbón o gas son explotados por el hombre. Esta fuente representa el 18% de las emisiones de metano.

Recientemente Kepler *et al.* (2006) han descubierto que las plantas terrestres producen metano *in situ* bajo condiciones aerobias. Los autores realizaron un estudio usando diferentes tipos de hojas de plantas y aunque el mecanismo de reacción todavía no está establecido, se ha calculado que el aporte de metano por esta vía podría ser de 63 a 236 Tg año⁻¹ (Kepler *et al.*, 2006).

1.6.4. Fuentes geológicas

Los sistemas hidrotermales submarinos son una fuente de metano geológico. Ahí el CH₄ es formado por un sistema de reacciones de óxido-reducción donde el CO₂ se reduce usando H₂ proveniente del agua y un metal como el hierro es oxidado (Welhan, 1988). Este proceso es llamado serpentinización porque se obtienen minerales del grupo de la serpentina como producto principal.

Los sistemas hidrotermales contribuyen con alrededor del 2% del metano atmosférico (Houghton *et al.*, 1996). Por otro lado, los volcanes superficiales no puede formar metano, debido a que el magma está demasiado oxidado para que la serpentinización ocurra (McCollom y Seewald 2001). Las mediciones de metano geológico en sistemas

hidrotermales como los de *Lost City*, ubicados a mitad del océano Atlántico, demuestran cómo las reacciones entre el agua de mar y rocas ricas en hierro producen grandes flujos de CH₄ e H₂ y no producen CO₂ y H₂S. Estas dos últimas especies serían las esperadas para un volcán superficial. *Lost City* forma un ecosistema mantenido por reacciones de óxido-reducción que le suministran energía química para mantener la temperatura entre 40 °C a 90 °C, además de sostener la vida a su alrededor. Según los registros las ventilas hidrotermales que forman *Lost City* tienen una antigüedad de por lo menos 30 mil años y producen alrededor de 16 mg de CH₄ por Kg de agua (Kelley *et al.*, 2005).

Todavía continúa el debate sobre el origen del CH₄ en *Lost City*. Existen varios análisis que sugieren que puede ser de origen geológico (ej. Charlou *et al.*, 2002 y Proskurowski *et al.*, 2006). También existe la posibilidad de que sea formado por la actividad de organismos metanógenos (ej. Bradley y Summons, 2010 y Menez *et al.*, 2012). Kasting y Catling (2003) emplearon las mediciones de CH₄ hechas por Kelley *et al.* (2005) en *Lost City* para estimar las emanaciones globales de metano; para ello, Kasting y Catling (2003) consideraron un flujo de 1×10¹⁵ Kg de agua al año desplazada por las dorsales oceánicas (Mottl y Wheat, 1994). Con esos datos estimaron un flujo de CH₄ de aproximadamente 16 Tg al año (Kasting y Catling, 2003).

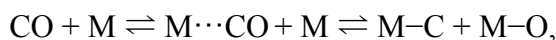
1.6.5. La química del metano

I. Síntesis de Fischer–Tropsch

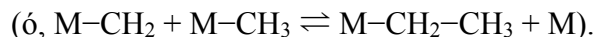
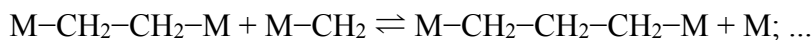
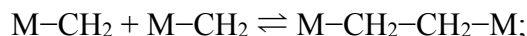
La formación de CH₄ abiótico en ambientes hidrotermales se explica mediante la reacción de síntesis de Fischer–Tropsch (ej. McCollom, 1999; Charlou *et al.*, 2002 y Fiebig *et al.*, 2007) en la que el CO₂ es reducido por moléculas de H₂ para formar CH₄: CO₂ + 4H₂→ CH₄ + 2H₂O.

Las reacciones de Fischer–Tropsch se emplean en la industria química para la síntesis de olefinas y parafinas (Schulz, 1999). La síntesis emplea catalizadores metálicos y se lleva a cabo a altas temperaturas y presiones (ej. 200-350 °C y 20-30 bares) produciendo

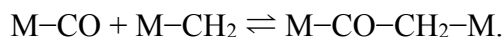
reacciones fuertemente exotérmicas. El proceso industrial consiste en poner en contacto flujos de gas de CO e H₂, junto con vapor de agua sobre placas de metales que sirven de catalizadores (Van Der Laan y Beenackers, 1999). El primer paso en la síntesis es la absorción del H₂ y CO₂ sobre la superficie del metal (M) seguida de su disociación:



los productos intermedios (M-H, M-C y M-O) pueden empezar a reaccionar entre sí para formar hidrocarburos; por ejemplo:



El proceso de Fischer-Tropsch también puede formar alcoholes, aldehídos y cetonas (Rofer-DePoorter, 1981):



La composición final de una síntesis de Fischer-Tropsch puede ser estimada, aproximadamente, mediante el modelo de Anderson-Schulz-Flory: $W_n = n(1-a_{t,p})^2 a_{t,p}^{n-1}$, donde W_n es la fracción en peso del producto con n átomos de carbono, $a_{t,p}$ es una constante que depende del catalizador y está en función de la temperatura y la presión. En la síntesis se han probado diferentes metales como catalizadores siendo los mejores el hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni) de los cuales se ha observado que el Ni es el más activo y tiene un gran poder de hidrogenación, por lo que es el más eficiente para formar metano a cualquier temperatura y poco útil para la formación de hidrocarburos de cadena más larga, mientras que Co y el Fe sólo generan metano a altas temperaturas (>300 °C) (Davis y Occelli, 2006).

II. Reacciones de serpentización

La serpentización está cobrando una renovada importancia, por un lado, al ser propuesta como una fuente geoquímica de H_2 , materia prima para la producción de hidrocarburos en la Tierra primitiva, y por otro lado, porque los procesos de serpentización pudieron proveer una fuente de energía química constante para los primeros organismos vivos (Russell *et al.*, 2010). También se están estudiando sus implicaciones en la química de Marte y otros cuerpos con superficies minerales (Koeppen y Hamilton, 2008; Oze y Sharma, 2005 y Stopar *et al.*, 2006).

Durante la formación de CH_4 , el H_2 es generado por reacciones de *serpentización*. Éstas ocurren en ambientes hidrotermales submarinos (Figura 7). Existen varios estudios

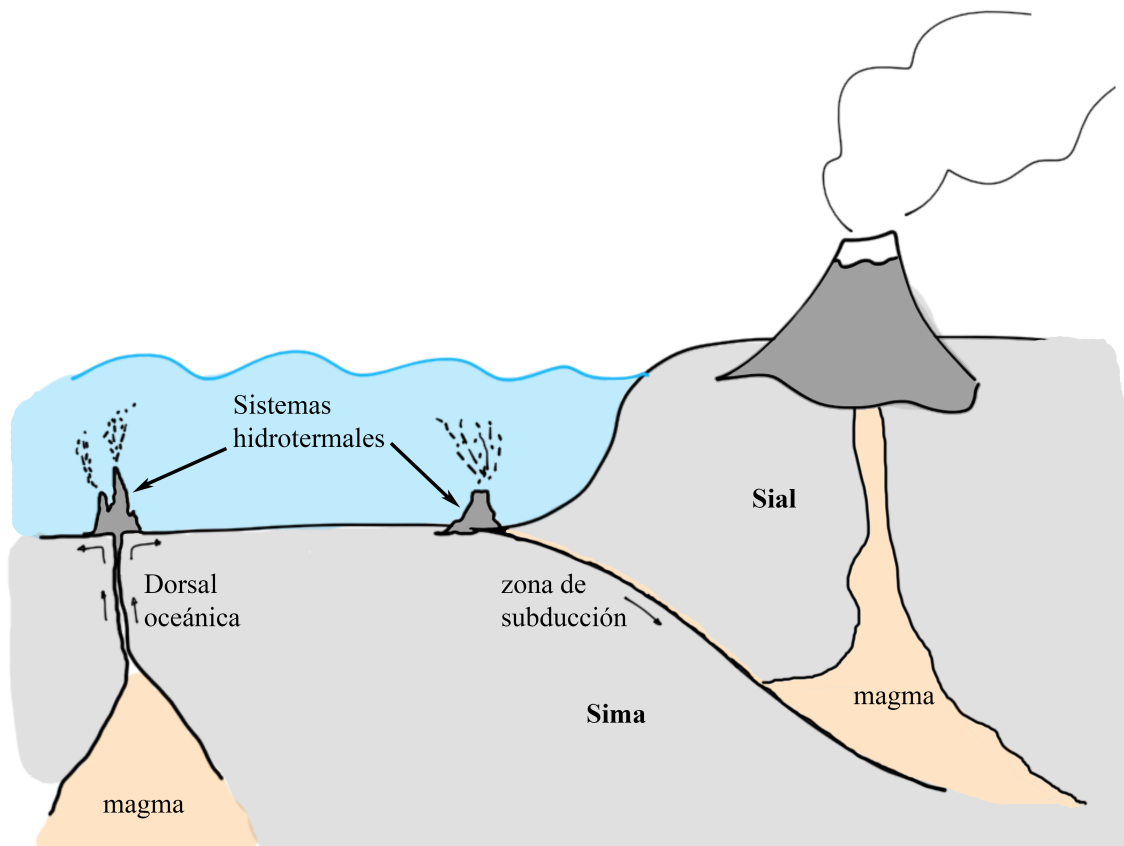


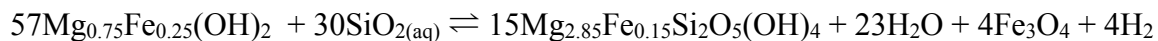
Figura 7. *Sistemas hidrotermales oceánicos. Zona de subducción.* Es la zona donde la corteza oceánica (SiMa) se hunde por debajo de la corteza continental (SiAl). *Dorsal oceánica.* Son cordilleras submarinas que se forman en las zonas de contacto entre dos placas oceánicas. En estas zonas se forma corteza oceánica nueva.

teóricos y experimentales que simulan sistemas hidrotermales donde se muestra la formación de H₂ y CH₄ (ej. McCollom y Seewald, 2001; Sleep *et al.*, 2004; Seyfried *et al.*, 2007; Fiebig *et al.*, 2007; McCollom y Bach, 2009; Russell *et al.*, 2010; Marcaillou *et al.*, 2011 y Oze *et al.*, 2012). Los resultados experimentales se han visto confirmados por la detección de metano abiótico en flujos de ventilas hidrotermales dominadas por peridotitas (ej. Hyndman y Peacock, 2003; Proskurowski *et al.*, 2006 y Fiebig *et al.*, 2007).

La serpentinización es un proceso metamórfico en el cuál participan minerales ricos en magnesio y hierro conocidos como olivinos, los cuales son abundantes en la corteza de la Tierra y las litosferas de los planetas terrestres (Sleep *et al.*, 2004), aunque también se han observado en la Luna, asteroides y meteoritas (ej. Lucey *et al.*, 1991; Binzel *et al.*, 1997; Sunshine *et al.*, 1997). Los olivinos, cuya fórmula general es (Mg,Fe)₂SiO₄, son una mezcla isomórfica principalmente de fayalita (Fe₂SiO₄) y forsterita (Mg₂SiO₄), aunque también puede incluir a la tetroíta (Mn₂SiO₄), la monticellita (CaMgSiO₄) y la kirschsteinita (CaFeSiO₄) (Klein y Hurlbut, 1985).

En la serpentinización la hidrólisis de olivino ((Mg,Fe)₂SiO₄) forma serpentina (Mg₃Si₂O₅(OH)₄), brucita (Mg(OH)₂), magnetita (Fe₃O₄) e H₂. El proceso está compuesto por reacciones de óxido-reducción donde las rocas son oxidadas por protones provenientes de moléculas de agua. Dado que grandes cantidades de agua son absorbidas por las rocas, éstas puede incrementar su volumen alrededor de un 40% y como la reacción es exotérmica la energía liberada en el proceso puede aumentar la temperatura de la roca unos 260 °C debido a los 660×10⁶ J m⁻³ de roca que libera la reacción (Dick *et al.*, 2003).

El proceso de serpentinización en la corteza terrestre es complejo, pero puede ser descrito por la siguiente secuencia de reacciones (Bach *et al.*, 2006):



estas reacciones son posibles en un amplio rango de presiones, que van de 1 bar a 5 Kbares,

temperaturas de los 0 °C a los 500 °C y porcentajes de iones de Fe de 1% hasta 50% (Oze y Sharma, 2005). Para que el H₂ sea formado sobre la superficie mineral se requiere sílice acuoso (Bach *et al.*, 2006).

La generación de H₂ consume Fe²⁺ de la corteza. Un análisis de la corteza oceánica terrestre indica que su composición es prácticamente homogénea. Diferentes mediciones estiman el porcentaje en peso de FeO entre ~6% y ~10% (Taylor y McLennan, 1985 y Condie, 1997). Por el contrario, la composición de la corteza continental varía con la profundidad; así en la parte alta de la corteza continental se encuentran porcentajes de FeO de entre ~2% y ~5% (Poldervaart, 1995 y Condie, 1997) y en la parte baja de ~6% y ~10% (Wedepohl, 1995; Taylor y McLennan, 1985). Se estima que el porcentaje de FeO en el manto es de alrededor de 8% (Anderson, 1983; Taylor y McLennan, 1985 y Condie, 1997).

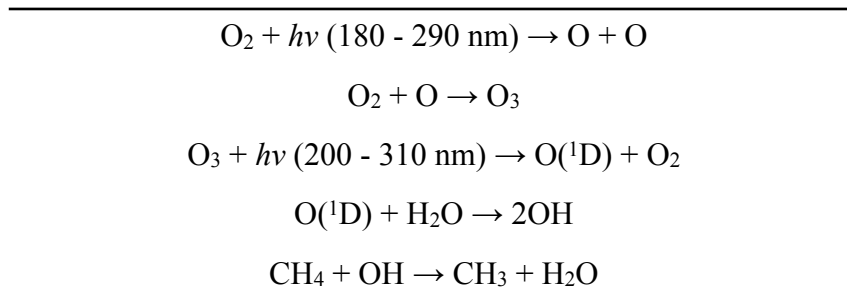
No obstante, la importancia que tiene la serpentinización en diferentes áreas como la evolución química, biología u otras como la geología o posibles usos industriales, los estudios de las constantes cinéticas y termodinámicas de la secuencia de reacciones de serpentinización en el peridotito oceánico son muy escasos. En la mayoría de los casos se considera que la serpentinización es una reacción global cuyos productos se generan por una única reacción evaluada en condiciones fijas (ej. Bonatti *et al.*, 1984; Hyndman y Peacock, 2003; Evans, 2004; Früh-Green *et al.*, 2004 y Mével, 2003). Por lo tanto, no existe un modelo teórico que nos permita estimar las velocidades de reacción y las tasas de producción de H₂ o CH₄.

III. Destrucción de metano en la atmósfera

Las reacciones del metano en la atmósfera son de descomposición. No existen reacciones que produzcan metano en la atmósfera terrestre (Levine *et al.*, 1985 y Krasnopolsky *et al.*, 2004). Entonces su abundancia atmosférica está determinada por sus fuentes superficiales y su destrucción por fotólisis directa, $\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$, o por el ataque del radical hidroxilo. Aunque ambas rutas de descomposición pueden ocurrir en la atmósfera, el ataque por el radical OH es la vía más eficiente para eliminar CH₄ de la atmósfera terrestre (Rigby *et al.*, 2008).

El radical OH se forma por fotólisis de O₂ u O₃ en la troposfera y ataca rápidamente al CH₄ mediante las reacciones descritas en la tabla 7, ocasionando que el CH₄ tenga tiempos de vida media de ~12 años (Rohrer y Berresheim, 2006).

Tabla 7. Descomposición de CH₄ por el ·OH.



1.6.6. El metano como bioseñal

El CH₄ juega un papel central en la química atmosférica terrestre, ya que afecta los niveles de O₃ estratosférico y vapor de agua. Se piensa que no sería raro detectarlo en atmósferas frías, ricas en hidrógeno; sin embargo, su presencia no sería fácilmente explicable en atmósferas de planetas terrestres, orbitando dentro la zona habitable de su estrella (Cockell *et al.*, 2009). Sobre todo si es detectado simultáneamente con O₂, ya que forman un sistema de reacciones (tabla 7) que lo eliminarían rápidamente de la atmósfera si es que no existe una fuente biológica que lo mantenga en concentraciones altas. Por esta razón ha sido propuesta la detección simultánea de CH₄ junto con O₂, u O₃, como una buena bioseñal (Des Marais *et al.*, 2002).

Antes del surgimiento de la vida en la Tierra las fuentes de metano eran geológicas. Simulaciones teóricas sugieren que el metano pudo alcanzar concentraciones observables casi tan pronto surgió la vida en la Tierra desde hace unos 3.5 mil millones de años (Kasting y Siefert, 2002) (Figura 8, época 1). En ese momento las fuentes biológicas de metano cobraron importancia. Se piensa que en esa época los organismos metanógenos producían 1000 veces más metano que hoy en día, en una atmósfera sin oxígeno donde el metano era destruido únicamente por fotólisis directa, permitiéndole tiempos de vida de 5

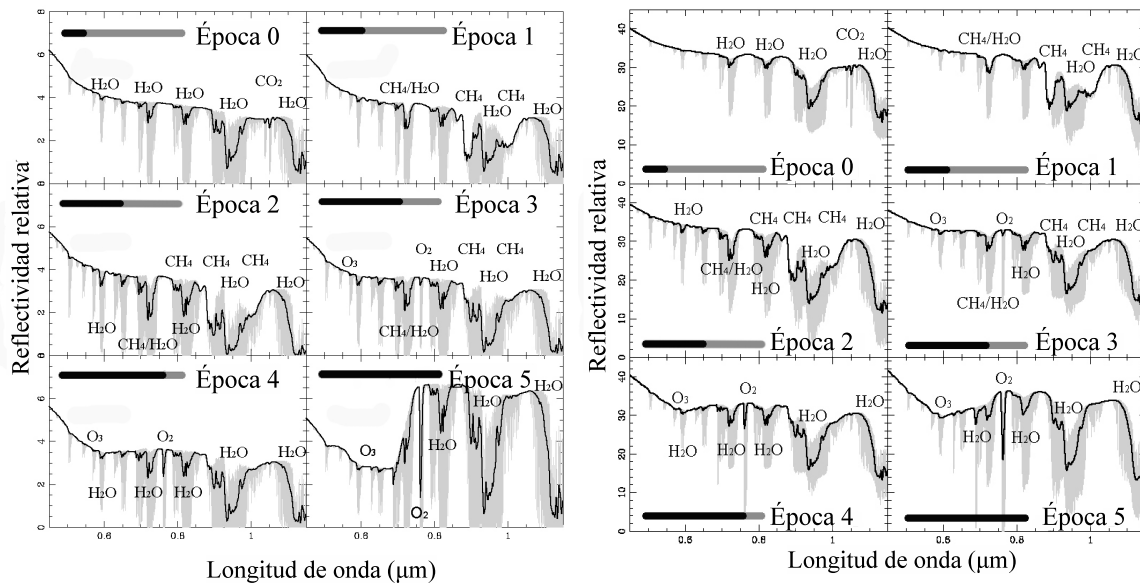


Figura 8. *La Tierra en diferentes eras.* Espectros teóricos de alta resolución, de diferentes épocas geológicas de un planeta análogo terrestre, en la región del espectro visible e infrarrojo cercano. Los espectros mostrados a la derecha consideran el efecto de las nubes, los de las izquierda no consideran las nubes (Kaltenegger *et al.*, 2007).

mil a 10 mil años, en contraste con los 12 años de vida que tiene en la actualidad (Pavlov *et al.*, 2000 y 2003). Kasting y Siefert (2002) estiman que una fuente de metano como la actual podría generar 1000 ppm en una atmósfera sin oxígeno, en lugar de los 1.7 ppm que generan en la atmósfera actual.

La detección conjunta de metano y oxígeno pudo haber ocurrido desde hace unos 2 mil millones de años atrás, cuando organismos fotosintéticos ya se encontraban ampliamente distribuidos por el planeta (Figura 8, época 3). En esa época el metano atmosférico era destruido por el radical OH en una cadena de reacción que empieza por la fotólisis de O₂ (Tabla 7) tal y como sucede actualmente. La detección conjunta de metano y oxígeno dejó de ser posible hasta hace unos mil millones de años atrás, cuando el CH₄ dejó de ser un constituyente importante en la atmósfera terrestre a causa de su reacción de descomposición por radicales OH y los niveles de O₂ aumentaron (Figura 8, época 4). Actualmente (Figura 8, época 5) la abundancia de metano en la atmósfera es demasiado

baja como para ser fácilmente distinguible. Esto nos deja un periodo aproximado de mil millones de años donde el CH₄ y O₂ pudieron haberse detectado juntos (Kaltenegger *et al.*, 2007).

Segura *et al.*, (2003) simularon atmósferas de planetas tipo terrestres alrededor de estrellas G, F y K para generar espectros teóricos. Entre los resultados obtenidos destacan los relativos al CH₄ atmosférico, cuyas predicciones sugieren que podría ser detectado simultáneamente con O₂ u O₃ en atmósferas similares en composición a las que se piensa existieron en el proterozoico medio, conteniendo 0.1 veces la abundancia actual de O₂ y hasta 10 ppm de CH₄ (Segura *et al.*, 2003). Otros estudios similares, pero ahora con planetas orbitando estrellas enanas M, predicen que los planetas podrían desarrollar niveles de O₂ y gases reducidos como CH₄ más altos que los de la Tierra orbitando al Sol. Las señales de O₃ y CH₄ podría ser detectadas simultáneamente en esos planetas (Segura *et al.*, 2005).

Lo anterior puede ser explicado por la distribución de energía espectral de la estrella, la cual tiene un efecto en la fotoquímica de la atmósfera. En particular la ruta de descomposición de CH₄ vía radical OH es sensible al tipo de radiación proveniente de la estrella, por ejemplo, un planeta análogo a la Tierra, orbitando en la zona habitable de una estrella tipo enana M, recibirá en su atmósfera más fotones con longitudes de onda (λ) menores a 200 nm (Figura 9) que los que recibe la Tierra del Sol (que es una estrella tipo G). Los fotones con $\lambda < 200$ nm son necesarios para que la fotólisis del O₂ proceda y se forme O₃, por lo tanto, el análogo terrestre formará más O₃ que la Tierra. No obstante, la estrella enana M es deficiente en fotones con longitudes de onda entre 200 y 300 nm, necesarias para la fotólisis de O₃ y formación de radicales OH. Entonces, la producción de radicales OH es menor para un análogo terrestre orbitando una estrella enana M, que para la Tierra orbitando al Sol. Al existir menos radicales OH en la atmósfera la descomposición de

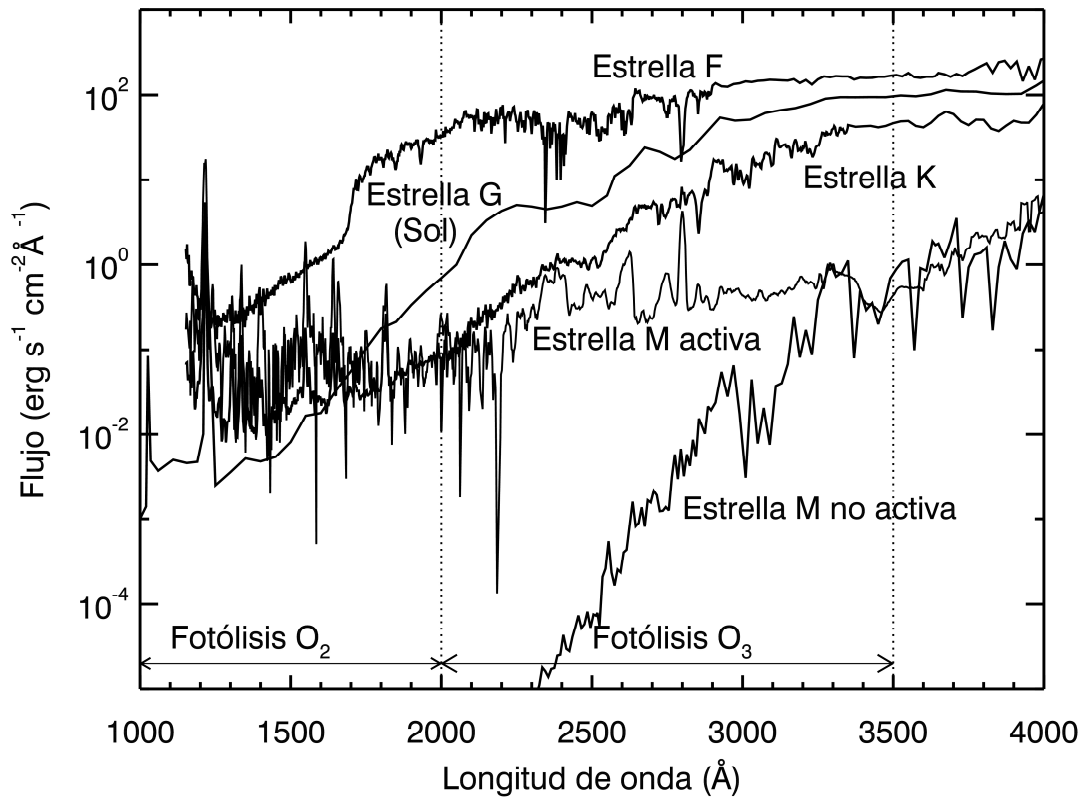


Figura 9. *Diferentes espectros estelares.* Radiación ultravioleta que recibe la atmósfera de un planeta en el límite exterior de la zona habitable de diferentes tipos de estrellas (Segura *et al.*, 2003).

metano es más lenta, lo que explica las altas concentraciones de metano obtenidas en simulaciones teóricas de planetas orbitando estrellas enanas M (Segura *et al.*, 2005).

Los estudios realizados por Segura *et al.* (2003 y 2005) sugieren que es posible la detección conjunta de CH₄ y O₂ u O₃, sin que esto signifique necesariamente que sean producto de actividad biológica.



Planteamiento del problema

Aprovechando la reactividad del metano a ciertos radicales libres, científicos como DesMarais *et al.* (2002) han propuesto que su detección conjunta con O₂, u O₃, podría ser considerada una buena evidencia de vida; pues se pensaba que la fotoquímica atmosférica mantendría los niveles de metano en cantidades despreciables a menos que fuera producido en grandes cantidades por procesos biológicos.

Estudios realizados por Segura *et al.* (2003 y 2005) simulando análogos terrestres, sugieren que bajo ciertas condiciones de radiación UV, los niveles atmosféricos de metano debidos a fuentes geológicas pueden llegar a ser hasta 200 veces más altos que los terrestres. Con estas abundancias el metano sería detectable en la atmósfera junto con O₂, sin que esto signifique necesariamente que sean producto de actividad biológica. El descubrimiento de falsos positivos hace que la relevancia del metano como bioseñal sea reconsiderada y sugieren la necesidad de distinguir al metano según su origen (Segura *et al.*, 2005).

La propuesta de este trabajo es la de desarrollar un modelo que nos permita estimar la abundancia de metano debido a fuentes geológicas en condiciones ambientales que pudieran inferirse remotamente. De esta forma, si el metano es detectado en la atmósfera de un planeta en abundancias superiores a las correspondientes por su fuente geológica, podría suponerse que el excedente corresponde a la producción por fuentes biológicas.

Para poder estimar la abundancia de metano geológico en la atmósfera es necesario contar con modelos que nos permitan:

1. Determinar las tasas de producción de CH_4 geológico en planetas terrestres,
2. Estimar los flujos superficiales debidos a su tasa de producción,
3. Calcular los perfiles de abundancia atmosférica de CH_4 a diferentes alturas.

2.1. Tasa de producción y flujos superficiales de metano

En la Tierra, la producción geológica de metano está asociada al proceso de serpentinización que ocurre en los sistemas hidrotermales oceánicos, principalmente en los que se encuentran a lo largo de las dorsales centro oceánicas. Suponiendo que el metano en cualquier planeta de tipo terrestre se genere en sistemas hidrotermales similares, se planteó un escenario simplificado (Figura 10) donde las reacciones que forman metano son

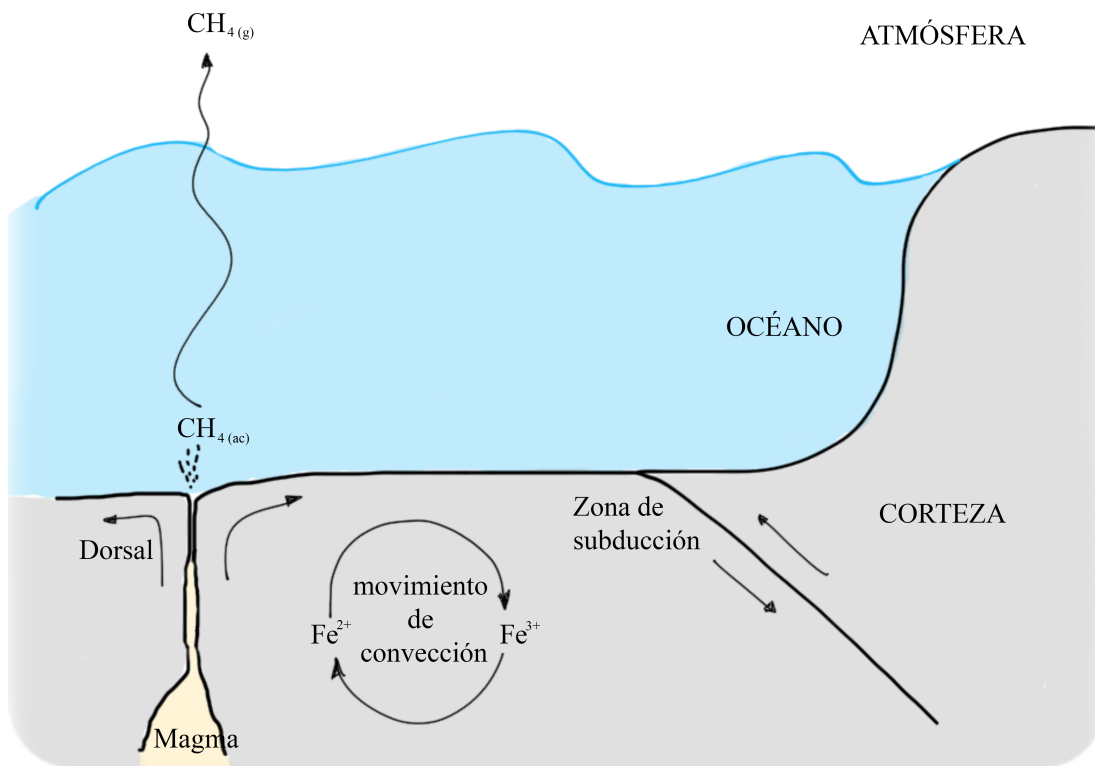


Figura 10. Vista esquemática del escenario propuesto. Se consideró que el CO_2 provino del degasamiento del magma; la fuente de H_2 fue el proceso de serpentinización. Se consideró el reciclado de hierro en la corteza para mantener el sistema de reacciones indefinidamente.

alimentadas por reactivos que provienen del degasamiento magmático y las especies químicas son recicladas en la corteza del planeta.

Para determinar la tasa de producción y el flujo superficial de metano en planetas terrestres de diferentes tamaños se realizó un análisis cinético y termodinámico de las reacciones implicadas en la formación de metano. Para ello se calcularon las cantidades de reactivos que pueden estar disponibles en los planetas terrestres según su masa. Se analizaron las mejores condiciones de reacción y con ellas se simuló las reacciones de formación de metano, usando como límite las cantidades máximas posibles de reactivos. Tomando en cuenta la superficie de la Tierra se obtuvieron los flujos superficiales de metano para planetas terrestres de $1 M_{\oplus}$. El mismo ejercicio se repitió para planetas con $5 M_{\oplus}$.

Para garantizar que las reacciones de formación de metano fueran mantenidas indefinidamente por los planetas terrestres se estimó la tasa a la que el hierro es reciclado en la corteza y se contrastó con la velocidad a la que es consumido por las reacciones de serpentinización. El criterio para suponer que la formación de metano era un proceso sustentable por el planeta fue que la velocidad a la que el hierro era consumido por la reacción de serpentinización fuera menor o igual a la velocidad con la que era regenerado por la corteza.

Se hicieron algunas suposiciones generales; por ejemplo, se consideró que la formación de H_2 por serpentinización era el paso, de todo el sistema de reacciones, que limita la velocidad de formación de metano. Se hizo esta suposición porque está involucrada una reacción en estado sólido que son generalmente más lentas que las reacciones en estado acuoso o gaseoso. También se ignoraron los procesos por los que el metano formado en el fondo del océano llega a la atmósfera; ya que las especies disueltas en el océano están sujetas a movimientos de convección, además de sus propiedades de solubilidad a diferentes presiones y temperaturas, las cuales varían con la profundidad. La

distribución de una especie química también varía dependiendo si está por arriba o debajo de la termoclina y pinoelina. Sin embargo, dada la poca solubilidad del metano, se consideró que su escape del océano es inmediato.

2.2. Perfiles de abundancia de metano atmosférico

Se simularon planetas terrestres de 1 y 5 M_{\oplus} , con atmósferas pobres y ricas en CO_2 , orbitando en el límite exterior de la zona habitable de una estrella como el Sol. Para calcular los perfiles de abundancia de metano en la atmósfera se usaron dos modelos computacionales desarrollados para la simulación de ambientes de planetas terrestres (Kasting *et al.*, 1984, Kasting y Ackerman, 1986 y Kasting, 1991). El primero es un modelo climático radiativo-convectivo, capaz de calcular la temperatura de atmósferas de planetas tipo terrestre a diferentes distancias de la superficie. El segundo es un modelo fotoquímico que puede calcular las concentraciones al equilibrio de los constituyentes atmosféricos a diferentes alturas. Ambos modelos forman parte del proyecto del Laboratorio de Planetas Virtuales (<http://vpl.astro.washington.edu>), enfocado al desarrollo de modelos computacionales para la simulación de ambientes planetarios.

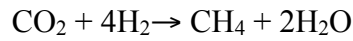
Los valores encontrados para los flujos superficiales de CH_4 geológico sirvieron como parámetro de entrada para el modelo fotoquímico. Una primer aproximación del perfil de abundancia fue obtenido con el modelo fotoquímico. Posteriormente el perfil de abundancia fue introducido al modelo climático, con el que se obtuvieron perfiles de temperatura. Las temperaturas fueron usadas para recalcular los perfiles de abundancia. El proceso se repitió hasta que la variación fuera mínima; lo que implica que ambos modelos convergen.



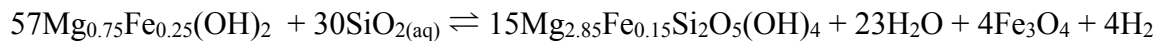
Conceptualización Teórica

La formación de CH₄ abiótico en ambientes hidrotermales se ha explicado mediante la reacción de síntesis de Fischer–Tropsch en la que el CO₂ es reducido por moléculas de H₂ (Reacción 1).

Reacción 1. *Reducción del CO₂.*

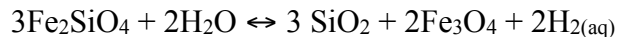


El H₂ necesario para la reacción 1 proviene del proceso de serpentinización que formalmente se describe por el siguiente sistema de reacciones (Bach *et al.*, 2006):



no obstante, dado que la serpentinización es un proceso complejo, se suele expresar su estado redox simplemente por el buffer de cuarzo-fayalita-magnetita (Sleep *et al.*, 2004).

Reacción 2. Buffer de cuarzo-fayalita-magnetita



La reacción 2 describe la oxidación de iones de Fe²⁺ a Fe³⁺, por lo que se requiere algún mecanismo que reduzca nuevamente el Fe³⁺. En la Tierra, ese mecanismo es la tectónica de placas, que produce movimientos de convección de las placas tectónicas; así la

corteza oxidada se sumerge al interior del planeta en las zonas de subducción y corteza fresca se forma en las dorsales oceánicas. Valencia y O’Connell (2007) estiman que planetas rocosos de masas entre 1 y 10 M_{\oplus} podrían formar placas tectónicas y presentar tectonismo activo, sí existe una fuente de energía y un gradiente térmico adecuado para que se lleve a cabo la convección del manto y el movimiento de las placas tectónicas; lo que favorecería que las fuerzas de tensión sobre la corteza de los planetas, con composición similar a la Tierra, superen su resistencia.

3.1. Abundancia y regeneración de hierro (II)

Por practicidad, dado que la mayoría de las referencias sobre el hierro (II y III) en la corteza terrestres se refieren al hierro en términos de sus óxidos, en lo sucesivo nos referiremos al Fe^{2+} como óxido ferroso (FeO) y al Fe^{3+} como óxido ferroso férrico o magnetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4$).

Debido a que no hay información sobre la composición de exoplanetas terrestres, asumiremos que la composición y densidad de la corteza en los planetas simulados son similares a las de la Tierra, donde la corteza tiene una fracción de FeO (f_{FeO}) entre 0.06 y

$$\text{Abundancia de FeO} = \frac{\rho \cdot f_{\text{FeO}}}{\text{masa molar}} ;$$

0.1 y una densidad (ρ) de $3 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$. Podemos suponer que la abundancia de FeO depende únicamente de f_{FeO} y ρ :

donde la masa molar de FeO es de $\sim 72 \text{ g mol}^{-1}$. Con esos datos podemos estimar que la abundancia de FeO para los planetas terrestres está en un intervalo de 2500 a 4166 moles FeO m^{-3} .

Es posible calcular la tasa a la que se regenera el FeO ($v_f(\text{Fe})_m$) a partir de f_{FeO} , ρ y la tasa de formación de corteza nueva ($v(\text{Cn})_m$). Como se muestra en la ecuación 1(a), $v(\text{Cn})_m$ puede ser obtenida si consideramos la longitud de las dorsales (l_m), el ancho de la corteza (d_m) y la tasa de crecimiento de la corteza (S_{c_m}) (ecuación 1(b)).

Ecuación 1. a) Tasa de formación de FeO y b) de la corteza nueva.

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & v f(\text{FeO})_m = v(\text{Cn})_m(\rho)(f_{\text{FeO}}) \\ \text{b)} \quad & v(\text{Cn})_m = (l_m)(d_m)(Sc_m) \end{aligned}$$

Para la Tierra, l_m se estima en 7×10^7 m y d_m en 2600 m (Macdonald, 2008). Existe una gran cantidad de referencias en la literatura sobre la tasa a la que crece la corteza oceánica (Sc_m) terrestre; sus valores van de <1 cm año⁻¹ hasta ~ 50 cm año⁻¹ (ej. Loomis y Morgan, 1973; Jackson y Reid, 1983; Demicco, 2004 y Müller *et al.*, 2008), no obstante, se asumió un valor de 2 cm año⁻¹ como un valor promedio (Macdonald, 2008); entonces, se obtuvo una tasa de formación de corteza nueva de 3.6×10^9 m³ año⁻¹ y una tasa de regeneración de FeO de 9.1×10^{12} moles año⁻¹. Los valores anteriores son para planetas con 1 M_{\oplus} . Es posible escalar l_m , d_m y Sc_m en función de la masa del planeta (m) como se describe en Valencia y O'Connell (2007) y estimar $v f(\text{Fe})_m$ para planetas de diferentes masas. La tabla 8 muestra los valores de l_m , d_m y Sc_m para planetas con 1 y 5 M_{\oplus} . Sustituyendo l_m , d_m y Sc_m para $5M_{\oplus}$ se estimó una tasa de regeneración de FeO de 4.7×10^{13} moles año⁻¹.

Tabla 8. Variables planetarias. Valores a $1M_{\oplus}$ de Macdonald (2008) y $5M_{\oplus}$ escalados siguiendo la ley de potencias $M_m = b \cdot m^x$, donde M_m es la variable en función de un planeta de m masas terrestres, b es el valor de la variable estimada para la Tierra y x es la potencia calculada por Valencia y O'Connell (2007).

Variable	Potencia	$1M_{\oplus}$	$5M_{\oplus}$
Longitud de las dorsales (l_m)	0.28	7×10^7 m	1.1×10^8 m
Ancho de la corteza (d_m)	-0.45	2600 m	1260.2 m
Crecimiento de la corteza (Sc_m)	1.19	2 cm año ⁻¹	13.6 cm año ⁻¹

3.2. Formación de hidrógeno y sustentabilidad

A partir de la reacción 2 podemos pensar en una reacción simple entre un sólido A que reacciona con una fase líquida L para formar un sólido B , $aA + L \rightarrow bB$ y suponer que la velocidad de reacción (v_r) no depende de la fase líquida, por lo que v_r se puede definir

como $v_r = \kappa[A]^x$, donde κ es la constante cinética de velocidad, $[A]$ es la concentración de fayalita y x es el orden de reacción (Rudge *et al.*, 2010). No hay que confundir el orden de reacción (x) de cada especie con su coeficiente estequiométrico ya que ambos rara vez coinciden. En estricto rigor x debería ser determinada experimentalmente, sin embargo, como no contamos con datos experimentales que nos ayuden a determinar su valor, lo más simple es suponer que la reacción 2 es de orden 1, entonces $v_r = \kappa[\text{Fe}_2\text{SiO}_4]$. El significado físico de estas suposiciones es que la velocidad de reacción en nuestro modelo depende exclusivamente de la fayalita y que al variar la abundancia del mineral la velocidad de reacción cambiaría en la misma proporción.

Por la estequiometría de la reacción 2, la velocidad de formación del H_2 , $v_f(\text{H}_2)$, es el doble de la velocidad de reacción, $v_f(\text{H}_2) = 2v_r$, por lo tanto, $v_f(\text{H}_2) = 2\kappa[\text{Fe}_2\text{SiO}_4]$. Por practicidad sustituimos la abundancia de fayalita por sus equivalentes de FeO ($2[\text{Fe}_2\text{SiO}_4] = [\text{FeO}]$), entonces obtenemos la ecuación 2.

Ecuación 2. Velocidad de formación de H_2 en función de la abundancia de FeO .

$$v_f(\text{H}_2) = \kappa[\text{FeO}].$$

La constante de velocidad de reacción (κ) aún no ha sido evaluada experimentalmente para la formación de H_2 ; sin embargo, Kelemen y Matter (2008) parametrizaron una constante cinética a partir de estudios volumétricos sobre la hidrólisis del peridoto de Martin y Fyfe (1970). A falta de mayores datos experimentales, supondremos que κ es similar a la constante cinética de Kelemen y Matter (2008) mostrada en la ecuación 3.

Ecuación 3. Parametrización de κ ; donde a es el tamaño del grano de fayalita, T es la temperatura de reacción, $\kappa_0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $a_0 = 70 \text{ }\mu\text{m}$, $\alpha = 2.09 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$ y $T_0 = 260^\circ\text{C}$.

$$\kappa = \kappa_0 \left(\frac{a_0}{a} \right)^2 e^{-\alpha(T-T_0)^2}$$

Al sustituir la ecuación 3 en la ecuación 2 podemos encontrar una expresión que nos permite estimar la velocidad de formación de H_2 a partir de la abundancia de FeO , temperatura y tamaño del grano de mineral (Ecuación 4).

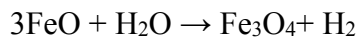
Ecuación 4. Velocidad de formación de H_2 en función del tamaño del grano del mineral, la temperatura y la abundancia de FeO. $\kappa_0 = 10^{-6} s^{-1}$, $a_0 = 70 \mu m$, $\alpha = 2.09 \times 10^{-4} C^{-2}$ y $T_0 = 260^\circ C$.

$$vf(H_2) = \kappa_0 [FeO] \left(\frac{a_0}{a} \right)^2 e^{-\alpha(T-T_0)^2}$$

La velocidad de toda reacción química depende de la concentración de reactivos. En este caso la velocidad de formación de H_2 depende de la abundancia de FeO. Previamente se estimó que la abundancia mínima de FeO que podríamos esperar en los planetas terrestres es de 2500 moles m^{-3} (ver sección *Abundancia y regeneración de hierro II*). Si todo este FeO estuviera disponible para la serpentinización, la velocidad de formación de H_2 podría aumentar tanto que consumiría al FeO más rápido de lo que la corteza puede regenerarlo; por lo tanto, para que el proceso de serpentinización y la generación de CH_4 sea sustentable indefinidamente es necesario mantener el balance entre el FeO consumido y el regenerado por los movimientos de convección en la corteza, cuya tasa de generación para planetas de 1 y 5 M_\oplus es de 9.1×10^{12} y 4.7×10^{13} moles FeO $año^{-1}$ (ver sección *Abundancia y regeneración de hierro II*).

Una forma para verificar el balance entre FeO consumido y generado es mediante el cumplimiento de la reacción de equilibrio entre FeO/Fe₃O₄ en la corteza (reacción 3). La sustentabilidad del proceso se logra si al comparar la velocidad de formación de H_2 , (Ecuación 4) contra la tasa de formación de FeO (Ecuación 1a) se cumple la estequiometría de la reacción 3; es decir, si se cumple la siguiente igualdad, $3vf(H_2) = vf(FeO)_m$, la formación de H_2 está consumiendo FeO tan rápido como es formado y aunque el sistema está en equilibrio se encuentra al límite de la sustentabilidad.

Reacción 3. Reacción de equilibrio entre el Fe(II) y Fe(III)



Si $3v_f(\text{H}_2) < v_f(\text{FeO})_m$ la formación de H_2 consume al FeO más lento de lo que es formado y el proceso sería sustentable indefinidamente. Pero si $3v_f(\text{H}_2) > v_f(\text{FeO})_m$, entonces la formación de H_2 consumiría gradualmente el FeO de la corteza y la reacción no sería sustentable a largo plazo.

En condiciones conocidas de presión, temperatura y tamaño de los granos de mineral podemos estimar la abundancia de FeO máxima que la reacción de formación de H_2 puede consumir para situarse al límite de la sustentabilidad. Para ello hay que sustituir $v_f(\text{H}_2)$ en la condición de sustentabilidad, $3v_f(\text{H}_2) = v_f(\text{FeO})_m$, considerando que $v_f(\text{H}_2) = \kappa[\text{FeO}]$ (Ecuación 2). Entonces, $3\kappa[\text{FeO}] = v_f(\text{FeO})_m$, por lo que al despejar $[\text{FeO}]$ obtenemos la ecuación 5, que es la abundancia máxima de FeO que puede ser usada para la formación de CH_4 llevando el proceso al límite de la sustentabilidad.

Ecuación 5. Abundancia máxima de FeO .

$$[\text{FeO}] = \frac{v_f(\text{FeO})_m}{3\kappa}$$

3.3. Abundancia de dióxido de carbono

La reacción 1 requiere una fuente de CO_2 . En la Tierra el CO_2 forma un ciclo que depende de la actividad de las placas tectónicas. Se estima que el ciclo libera a la atmósfera $\sim 6 \times 10^{16}$ moles de CO_2 año⁻¹, absorbiéndose en el océano $\sim 7 \times 10^{15}$ moles año⁻¹; aunque solo 1.6×10^{13} moles de CO_2 año⁻¹ sedimentan en forma de carbonatos (Siegenthaler y Sarmiento, 1993).

Los carbonatos sedimentados en el suelo oceánico pudieran ser un gran reservorio de CO_2 , ya que se estima acumulan entre 7000×10^{18} a 7750×10^{18} moles de carbono (Holser *et al.*, 1998 y Hirschmann y Dasgupta, 2009), el equivalente a 62-68 bares de presión atmosférica si es que fuese liberado como CO_2 (Sleep *et al.*, 2012), de los cuales un 80-85% es formado a partir de la descomposición de carbonatos y el resto por carbono orgánico (Holser *et al.*, 1988).

Los carbonatos, principalmente de calcio, se encuentran en rocas sedimentarias como la calcita. Procesos de descarboxilación que ocurren a partir de ~ 500 °C pueden liberar CO_2 (Morse *et al.*, 2007). En la Tierra, se estima que la tasa anual de CO_2 por descomposición de carbonatos pudiera ser de 1.6×10^{13} moles de CO_2 año⁻¹ (Siegenthaler y Sarmiento, 1993). No obstante, las mayores concentraciones encontradas en sistemas hidrotermales se hayan en el Arco de las Marianas y son de 3×10^3 moles m^{-3} (Sakai *et al.*, 1990). Estas concentraciones de CO_2 son por lo menos 100 veces mayores que la mayoría de las encontradas en otros sistemas sobre la dorsal centro oceánica (Lupton *et al.*, 2006). De hecho, en el Arco de las Marianas la súper saturación de CO_2 acuoso es tan alta que sólo se puede explicar si se considera una fuente de CO_2 líquido, como propone Brewer *et al.*, (1999), que se esté filtrando hacia el flujo de la ventila (Lupton *et al.*, 2006).

Se estima que en el resto de las dorsales centro oceánicas la tasa de producción promedio de CO_2 es de 2.2×10^{12} moles año⁻¹ (Marty y Tolstikhin, 1998), aunque cálculos más conservadores la evalúan en $9.3 \pm 2.8 \times 10^{11}$ moles año⁻¹ (Fischer, 2008). Estudios experimentales demuestran que en sistema hidrotermales no es posible alcanzar concentraciones de CO_2 por arriba de 50 moles m^{-3} únicamente por procesos de descarboxilación entre la roca y el agua, considerando un índice agua:roca = 1. El índice agua:roca se refiere a la masa total de agua que interactúa con el mineral, sobre la masa de roca considerada en el sistema de reacción. Abundancias de CO_2 superiores a los 50 moles m^{-3} sólo son posibles a índices agua:roca significativamente menores a 1 (Lupton *et al.*, 2006 y 2008). Los índices agua:roca en sistemas hidrotermales son comúnmente de 1 a 5, aunque pueden ser tan grandes como 12 (ej. Kawahata y Scott, 1990); por lo que índices agua:roca < 1 ya serían física y químicamente incorrectos para representar sistemas hidrotermales.

3.4. Formación de metano

Empleando el programa SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992) se obtuvieron constantes de equilibrio químico (K) de las reacciones de formación de CH_4 (reacción 1) y formación de H_2 (reacción 2) a diferentes temperaturas (Figura 11). La constante de equilibrio (K) proporciona información sobre el grado de conversión de reactivos a productos, de tal forma que valores grandes del logaritmo de K ($\log K$) significa una mayor conversión de reactivos a productos. La variación del $\log K$ respecto a la temperatura para las reacciones 1 y 2 indica que mientras la formación de H_2 es más eficiente a temperaturas altas, la formación de CH_4 es más eficiente a temperaturas más bajas. A partir de los valores de K para la reacción de formación de CH_4 podemos parametrizar el $\log K$ como se muestra en la ecuación 6, donde T es la temperatura.

Ecuación 6. Parametrización de K en función de la temperatura.

$$\log K = -2 \times 10^{-12} T^5 + 2 \times 10^{-9} T^4 - 1 \times 10^{-6} T^3 + 4 \times 10^{-4} T^2 - 0.1538 T + 37.79$$

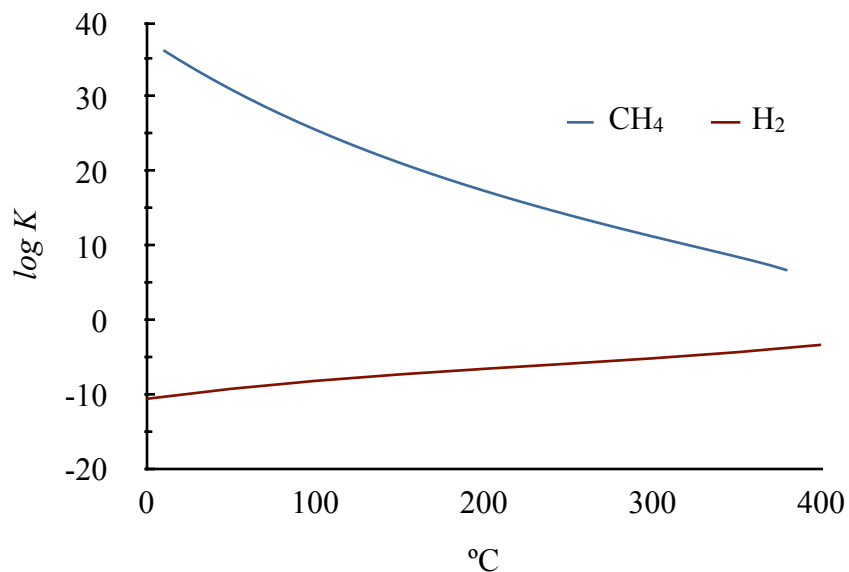


Figura 11. Variación de K respecto a la temperatura. Las constantes de equilibrio fueron obtenidas empleando el programa SUPCRT92.

La constante de equilibrio de una reacción química también se puede expresar como una relación entre las concentraciones molares de los productos y reactivos. Para la reacción 1, K queda definida como se muestra en la ecuación 7. Como estamos suponiendo que la reacción 1 ocurre en agua, consideramos que su concentración no varía al transcurrir la reacción, por lo que se omitió de la definición de K . El resto de las especies cambian su abundancia a lo largo de la reacción.

Ecuación 7. Constante de equilibrio químico (K) en función de las abundancias.

$$K = \frac{[\text{CH}_4]_{eq}}{[\text{H}_2]_{eq}^4 [\text{CO}_2]_{eq}}$$

Podemos suponer que las cantidades de las especies químicas varían desde sus cantidades iniciales $[\text{H}_2]_0$, $[\text{CO}_2]_0$ y $[\text{CH}_4]_0$ hasta sus cantidades al equilibrio $[\text{H}_2]_{eq}$, $[\text{CO}_2]_{eq}$ y $[\text{CH}_4]_{eq}$ dependiendo del reactivo limitante como se describe en la tabla 9.

Tabla 9. *Variación de especies.* La tabla describe el cambio de las especies según el reactivo limitante en la reacción 1. El tiempo 0 corresponde a antes de iniciar la reacción. El tiempo > 0 es una vez que la reacción ha comenzado. El tiempo = equilibrio, es cuando la reacción ha alcanzado el equilibrio químico.

Reacción:	4H_2	+	CO_2	\rightarrow	CH_4	+	$2\text{H}_2\text{O}$
Si $[\text{CO}_2]_0 > 0.25[\text{H}_2]_0$:							
Tiempo 0	$[\text{H}_2]_0$		$[\text{CO}_2]_0$				
Tiempo > 0	$x[\text{H}_2]_0$		$0.25x[\text{H}_2]_0$		$0.25x[\text{H}_2]_0$		
Tiempo = equilibrio	$[\text{H}_2]_0 - x[\text{H}_2]_0$		$[\text{CO}_2]_0 - 0.25x[\text{H}_2]_0$		$0.25x[\text{H}_2]_0$		
Si $[\text{CO}_2]_0 < 0.25[\text{H}_2]_0$:							
Tiempo 0	$[\text{H}_2]_0$		$[\text{CO}_2]_0$				
Tiempo > 0	$4x[\text{CO}_2]_0$		$x[\text{CO}_2]_0$		$x[\text{CO}_2]_0$		
Tiempo = equilibrio	$[\text{H}_2]_0 - 4x[\text{CO}_2]_0$		$[\text{CO}_2]_0 - x[\text{CO}_2]_0$		$x[\text{CO}_2]_0$		

Si el H_2 es el reactivo limitante, entonces, al comenzar la reacción existen cantidades iniciales de H_2 y CO_2 tales que se cumple con la condición $[CO_2]_0 > 0.25[H_2]_0$ y no hay CH_4 . Una vez que la reacción concluye fracciones de las cantidades iniciales de H_2 y CO_2 equivalentes a $x[H_2]_0$ y $0.25x[H_2]_0$, respectivamente, son consumidas para formar una fracción de metano igual a $0.25x[H_2]_0$. Finalmente, la cantidad al equilibrio para cada reactivo es igual a su cantidad inicial menos la fracción consumida, $[H_2]_{eq} = [H_2]_0 - x[H_2]_0$, $[CO_2]_{eq} = [CO_2]_0 - 0.25x[H_2]_0$ y la cantidad al equilibrio de CH_4 es igual a la fracción formada, $[CH_4]_{eq} = 0.25x[H_2]_0$.

Si el CO_2 es el reactivo limitante, al comenzar la reacción existen cantidades iniciales de H_2 y CO_2 tales que se cumple con la condición $[CO_2]_0 < 0.25[H_2]_0$ y al igual que en el caso anterior no hay CH_4 . Las fracciones de H_2 y CO_2 consumidas son de $4x[CO_2]_0$ y $x[CO_2]_0$, respectivamente, y se forma una fracción de metano igual a $x[CO_2]_0$. Las cantidades al equilibrio son: $[H_2]_{eq} = [H_2]_0 - 4x[CO_2]_0$, $[CO_2]_{eq} = [CO_2]_0 - x[CO_2]_0$ y $[CH_4]_{eq} = x[CO_2]_0$.

Sustituyendo las abundancias al equilibrio de cada especie en la ecuación 7 obtenemos la ecuación 8(a) si el reactivo limitante es el H_2 y la 8(b) si es el CO_2 . Como el valor de K a una cierta temperatura es conocido por la ecuación 6, así como las cantidades iniciales de los reactivos, entonces sólo hay que resolver la ecuación 8(a) o 8(b) para x . Valores de x cercanos a 1 indican un alto grado de conversión de reactivos a productos, por el contrario, valores de x cercanos a 0 indicarían poca conversión de reactivos. Por lo anterior a x se le conoce como el rendimiento de reacción.

Ecuación 8. Constante de equilibrio químico (K) en función de las abundancias iniciales.

$$a) \quad K = \frac{0.25x}{[H_2]_0^3 (1-x)^4 ([CO_2]_0 - 0.25x[H_2]_0)}$$

$$b) \quad K = \frac{x}{([H_2]_0 - 4x[CO_2]_0)^4 (1-x)}$$

3.5. Flujos superficiales

Los flujos superficiales de cada especie química se obtienen a partir de la ecuación 9, donde n es la abundancia de H_2 , CO_2 o CH_4 después de haber alcanzado el equilibrio químico y S es la superficie total del planeta.

Ecuación 9. Flujos superficiales.

$$\varphi = \frac{[n]_{eq}}{S}$$

La abundancia al equilibrio de cada especie química puede ser calculada a partir de las expresiones mostradas en la tabla de variación de especies (Tabla 9) y el valor de S puede ser estimado a partir de la superficie de una esfera ($4\pi r^2$) con un radio (r) igual a:

$$r = \alpha r_{\oplus} \left(\frac{M}{M_{\oplus}} \right)^{\beta} ,$$

donde α y β son constantes con valores de 1.076 y 0.260 respectivamente (Valencia *et al.*, 2007).

3.6. Modelos atmosféricos

Se usaron dos modelos atmosféricos. El primero es un modelo fotoquímico unidimensional (1D-FQ) desarrollado originalmente por Pavlov y Kasting, (2002) y modificado posteriormente por Kharecha *et al.* (2005) y Segura *et al.* (2007). El segundo es un modelo unidimensional radiativo-convectivo (1D-RC) capaz de producir perfiles de temperatura para atmósferas con una determinada composición de CO_2 , CH_4 y H_2O (Haqq-Misra *et al.*, 2008).

3.6.1. Modelo fotoquímico

Los flujos superficiales estimados de metano e hidrógeno geológicos fueron usados como variables para este modelo. El modelo simula el efecto de una estrella similar al Sol sobre

la atmósfera de un planeta que se encuentra en el límite exterior de su zona habitable con un zenit de 50°. El modelo divide la atmósfera en 100 capas de 1 km de altura cada una y simula la química atmosférica de 38 especies químicas en 162 reacciones (Apéndice). Para las especies de vida larga se consideró la química y el transporte vertical. Las especies consideradas fueron O, O₂, O₃, H₂O, H, OH, HO₂, H₂O₂, H₂, CO, CO₂, HCO, H₂CO, CH₄, CH₃, C₂H₆, NO, NO₂, HNO, SO, SO₂ y H₂SO₄. El N₂ se consideró como una especie inerte por lo que se asumió una tasa de mezclado constante.

Ecuación 10. Ecuaciones de flujo (a) y continuidad (b).

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \Phi_i &= -Kn \frac{\partial f_i}{\partial z} - D_i n_i \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{H_i} + \frac{1+\alpha_{\tau_i}}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ \text{b)} \quad \frac{\partial n_i}{\partial t} &= p_i - e_i n_i - \frac{\partial f_i}{\partial z} \end{aligned}$$

El modelo resuelve las ecuaciones de flujo (Ecuación 10(a)) y continuidad (Ecuación 10(b)) para cada especie, donde f_i es el flujo de la especie i , n_i es el número de densidad de la especie i (cm⁻³), Φ_i es la tasa de mezclado de la especie i (cm⁻³), definida como la densidad de la especie i (n_i) entre la densidad atmosférica total (n), z es la altitud (cm), p_i es la tasa de producción química (cm⁻³ s⁻¹), t es el tiempo, e_i es la tasa de desaparición química para cada especie (s⁻¹), K es el coeficiente de difusión de Eddy (cm⁻² s⁻¹), D_i es el coeficiente de difusión de la especie i en el límite de la atmósfera, $H_i = kT/m_i g$, es el factor de escala de altura, k es la constante de Boltzmann, m_i es la masa molecular de la especie i y g es la gravedad, α_{τ} es el coeficiente de difusión térmica de la especie i . El coeficiente de Eddy parametriza el transporte de las especies químicas por procesos turbulentos. Los coeficientes usados en el código son los medidos para la Tierra (Pavlov *et al.*, 2000).

Las ecuaciones de flujo y continuidad pueden combinarse y expresarse en forma de una ecuación diferencial parcial de segundo orden:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial z} \left(K_E n \frac{\partial f_i}{\partial z} \right) + \frac{p_i}{n} - e_i f_i$$

que puede desarrollarse en la ecuación 11 si consideramos que la atmósfera está dividida en j número de capas de grosor Δz . Las especies químicas en cada una de las capas, desde $j = 1, \dots, J$, tienen una tasa de mezclado Φ_i y un flujo f_i^j (Figura 12).

Ecuación 11. Ecuación de flujo y continuidad para las capas internas de la atmósfera.

$$\frac{\partial f_i^j}{\partial t} = \frac{1}{n_j \Delta z^2} [(K_E n)_{j+1/2} (f_i^{j+1} - f_i^j) - (K_E n)_{j-1/2} (f_i^j - f_i^{j-1})] + \frac{P_i^j}{n_j} - e_i^j f_i^j$$

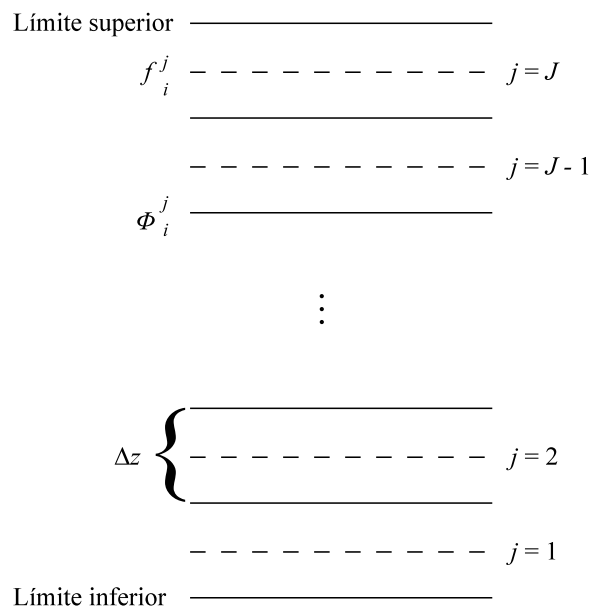


Figura 12. División de capas en el modelo fotoquímico. El modelo subdivide la atmósfera en capas donde cada una tendrá su propia tasa de mezclado y flujo.

En este punto la ecuación de flujo y continuidad se ha convertido en un sistema de ecuaciones diferenciales $I \times J$ válido para todas las capas internas $j = 2 \dots J - 1$, pero no para las fronteras ya que las tasa de mezclado f_i^0 y f_i^{J+1} aún no están definidas. Para definir las condiciones de la frontera podemos suponer que:

$$\frac{\partial f_i}{\partial z} = \frac{f_i^{final} - f_i^{inicial}}{\Delta z}$$

y reordenar la ecuación 11 quedando de la siguiente forma:

$$\frac{\partial f_i^j}{\partial t} = \frac{1}{n_j \Delta z} (\Phi_i^{j+1/2} - \Phi_i^{j-1/2}) + \frac{P_i^j}{n_j} - e_i^j f_i^j$$

que al ser evaluada en la capa $j = 1$ resulta en la ecuación 12(a), y al evaluarla en la capa $j = J$ se obtiene la ecuación 12(b).

Ecuación 12. Ecuaciones de flujo y continuidad para la parte baja (a) y alta (b) de la atmósfera.

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} &= \frac{1}{n_1 \Delta z} \left[(K_E n)_{1+1/2} \left(\frac{f_2 - f_1}{\Delta z} \right) + \Phi_g \right] + \frac{p_1}{n_1} - e_1 f_1 \\ \text{b)} \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} &= \frac{1}{n_J \Delta z} \left[(K_E n)_{J-1/2} \left(\frac{f_J - f_{J-1}}{\Delta z} \right) + \Phi_t \right] + \frac{p_J}{n_J} - e_J f_J \end{aligned}$$

El modelo integra las ecuaciones 11, 12(a) y 12(b) mediante el método de Euler para evaluar cada especie en las capas internas, superficial y externa de la atmósfera, respectivamente.

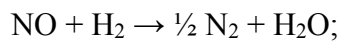
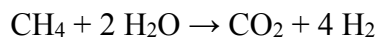
Las condiciones en la parte superior de la atmósfera son establecidas en base a su velocidad de efusión (v_{eff}) o flujo (Φ_{up}). Para la mayoría de las especies se usó $v_{eff} = 0$. El flujo en la parte superior de la atmósfera es expresado como $\Phi_{up} = v_{eff} n_i$, donde n_i es el número de densidad de cada compuesto. Para el H y el H₂, v_{eff} es igual al valor de difusión límite, $v_{eff} = D_i/H$. A especies como el O₂ que pueden ser fotodisociadas por encima de la malla del modelo se les asignó una velocidad vertical positiva para equilibrar la pérdida por encima de este nivel.

El modelo tiene tres formas para establecer las condiciones en el limite inferior de la atmósfera para cada especie, la primera es el Flujo superficial fijo, la segunda es la tasa de mezclado fija y por último la velocidad de deposición fija. Las especies solubles son removidas de la atmósfera de acuerdo a su absorción en el océano. Esto se logra calculando su flujo de absorción como $n_i v_{dep}(i)$, siendo n_i la densidad de la especie i y $v_{dep}(i)$ la velocidad de deposición (Kharecha *et al*, 2005).

3.6.2. Balance de hidrógeno

Una característica importante del modelo fotoquímico es su capacidad de mantener el balance redox en la atmósfera, esto se logra mediante un balance de hidrógeno total; dicho

en otras palabras, cuando una especie es oxidada otra especie debe ser reducida y *vice versa*. Esto se hace siguiendo la estrategia propuesta por Kasting y Brown (1998) en la que se definen especie “redox-neutrales” como H₂O (para el H), N₂ (para el N), CO₂ (para el C) y SO₂ (para el S). A todas las demás especies se les asigna un coeficientes redox para determinar cuanto H₂ es producido o consumido en las reacciones atmosféricas (Kharecha *et al.* 2005), por ejemplo, los coeficiente redox para el CH₄ y NO son determinados a partir de las reacciones que convierten estas especies en sus correspondientes especies neutrales, CO₂ y N₂ respectivamente:



como la conversión de CH₄ a CO₂ produce 4 moles de H₂ y la conversión de NO a N₂ consume 1 mol de H₂, el coeficiente redox para el CH₄ es de +4 y para el NO es de -1.

La contribución de cada especie química al balance de H₂ es calculada como ($\Phi_{rain}(i)$ - $\Phi_{surf}(i)$) $H_{coeff}(i)$, donde $\Phi_{rain}(i)$ representa la pérdida de cada especie i debida a su remoción de la atmósfera por la lluvia, $\Phi_{surf}(i)$ es el flujo superficial de cada especie i . $\Phi_{surf}(i)$ es positivo si la especie es degasada del océano y es negativo si es absorbida en él. $H_{coeff}(i)$ es el coeficiente redox de cada especie química. La contribución total debida a la pérdida y producción de H₂ está definida por las ecuaciones 13a y 13b, para especies con $H_{coeff}(i) < 1$ y $H_{coeff}(i) > 1$ respectivamente.

Ecuación 13. Contribución total por pérdida (a) y producción (b) de H₂.

$$\text{a) } \Phi_{p\acute{e}rdida} = \sum(\Phi_{rain}(i) - \Phi_{surf}(i))H_{coeff}(i), \text{ para especies con } H_{coeff}(i) < 1$$

$$\text{b) } \Phi_{producci\acute{o}n} = \sum(\Phi_{rain}(i) - \Phi_{surf}(i))H_{coeff}(i), \text{ para especies con } H_{coeff}(i) > 1$$

En nuestro caso la contribución de H₂ por degasamiento volcánico ($\Phi_{volc}(H_2)$) está definida por $\Phi_{volc}(H_2) = \Phi(H_2) + F(CH_4)$. Tanto $\Phi(H_2)$, como $F(CH_4) = 4\Phi(CH_4)$ son los flujos calculados por serpentinización y formación de CH₄. Finalmente, el balance de H₂ es

calculado por la ecuación 14, donde $\Phi_{esc}(\text{H}_2)$ es la tasa de difusión del H_2 a través de la homopausa. $\Phi_{esc}(\text{H}_2)$ es calculado usando la fórmula propuesta por Walker (1977), $\Phi_{esc}(\text{H}_2) = (b/H)f_{tot}$ (moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), donde b es un coeficiente de difusión promedio para H, H_2 y CH_4 en el nitrógeno, H es el factor de escala de la altura y f_{tot} es la suma de las tasas de mezclado de todas las especies que contienen H_2 en la estratósfera ($f_{total} = f(\text{H}_2) + 0.5f(\text{H}) + 2f(\text{CH}_4)$) (Segura *et al.*, 2007). El balance redox descrito en la ecuación 14 es diagnóstico, no pronóstico, por lo que provee una buena comprobación del estado redox y la química atmosférica.

Ecuación 14. Balance de H_2 .

$$\Phi_{volc}(\text{H}_2) + \Phi_{prod} = \Phi_{esc}(\text{H}_2) + \Phi_{loss}$$

3.6.3. Modelo climático

Es un modelo radiativo convectivo unidimensional con una rejilla de presión que se extiende desde la superficie hasta la parte alta de la atmósfera, según las presiones determinadas en función de la propia atmósfera. En este modelo, el procedimiento para el incremento del tiempo y porción de radiación solar (visible e IR cercano) fueron tomados del modelo de Pavlov *et al.* (2000), el cual divide la atmósfera en 101 capas. Para cada capa se resuelve la ecuación de transferencia radiativa (Ecuación 15) que permite calcular la variación de la intensidad de la radiación I en función de la frecuencia ν , tal y como se describe en Kasting *et al.* (1984) y Kasting y Ackerman (1986).

Ecuación 15. Transferencia radiativa. Donde s es una distancia, κ_ν es el coeficiente de absorción lineal, y ϵ_ν es el coeficiente de emisión.

$$\frac{dI_\nu}{ds} = \epsilon_\nu - (\kappa_\nu I_\nu)$$

En el código está incorporado un algoritmo conocido como modelo de dispersión de dos rayos, el cual es un método de aproximación a la ecuación de transferencia radiativa, donde la radiación se propaga únicamente en dos direcciones (Toon *et al.*, 1989 y

Chandrasekhar, 2011). Aplicando este método a la ecuación 15, tenemos que para una intensidad de radiación $I(\tau, \mu, \varphi)$:

$$2\mu \frac{dI(\tau, \mu, \varphi)}{d\tau} = 2I(\tau, \mu, \varphi) - \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} p(\mu, \varphi; \mu', \varphi') I(\tau', \mu', \varphi') d\varphi' d\mu' - \frac{1}{2} F \cdot p(\mu, \varphi; \mu_0, \varphi_0) e^{-\tau/\mu_0}$$

donde μ y φ describen la dirección de la radiación electromagnética de intensidad I y densidad óptica τ , F es el flujo incidente por unidad de área, $p(\mu, \varphi; \mu', \varphi')$ es la función de fase de una partícula dispersada de una dirección (μ', φ') hacia una dirección (μ, φ) . Si la ecuación de intensidad de radiación $I(\tau, \mu, \varphi)$ respecto a τ es normalizada de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} p(\mu, \varphi; \mu', \varphi') d\varphi' d\mu' = \omega_0$$

entonces el resultado son las ecuaciones diferenciales 16a y 16b (Meador y Weaver 1980), donde ω_0 es el albedo*, el cual se fijó en 50%, γ_i son coeficientes, determinados independientemente por Kasting (1991), siguiendo el método δ . La tabla 10 muestra los coeficientes γ_i usados en el código.

Ecuación 16. Intensidad de radiación respecto a la densidad óptica

a)	$\frac{dI^+}{d\tau} = \gamma_1 I^+ - \gamma_2 I^- - \pi F \omega_0 \gamma_3 e^{-\tau/\mu_0}$
b)	$\frac{dI^-}{d\tau} = \gamma_2 I^+ - \gamma_1 I^- - \pi F \omega_0 \gamma_3 e^{-\tau/\mu_0}$

Tabla 10. Coeficientes γ_i . Determinados por Kasting (1991).

γ_i	<i>Expresión</i>
1	$\frac{1}{\mu_0} [1 - \omega_0 (1 - \beta_0)]$
2	$\frac{\omega_0 \beta_0}{\mu_0}$
3	β_0

* El albedo es la fracción de radiación que cualquier superficie refleja respecto a la radiación que incide sobre la misma.

El modelo parametriza la absorción por O₃, CO₂, H₂O, O₂ y CH₄, en 38 intervalos espectrales en el visible e infrarrojo cercano y 55 intervalos espectrales en el IR térmico (Kasting y Ackerman, 1986); para esto, el modelo usa la técnica de correlación de coeficientes de absorción k que está en función del número de onda (ν), presión (p) y temperatura (T) como se describe en la siguiente ecuación:

$$k(\nu, p, T) = \sum_i S_i T f_i(\nu, p, T)$$

donde S es la intensidad de una línea de absorción i y f_i es su forma normalizada (Fu y Liou, 1992). Esta técnica es una extensión al método de distribución de k propuesto inicialmente por Lacis *et al.* (1979), que toma en cuenta la heterogeneidad de la atmósfera y realiza una correlación de k a diferentes temperaturas, presiones y alturas; además, tiene la ventaja de que los resultados pueden usarse directamente para cálculos de dispersión como se describe en Fu y Liou (1992).

Para longitudes de onda en el IR térmico, el modelo usa dos subrutinas dependiendo de la composición atmosférica; para atmósferas con bajo CO₂ como en la Tierra presente emplea el modelo de transferencia radiativa rápida o RRTM[†] por sus siglas en inglés. El RRTM puede producir soluciones precisas a bajos niveles de CO₂. Para atmósferas con altos contenidos de CO₂ como en la Tierra primitiva o Marte, los flujos IR fueron calculados mediante la integración de la ecuación de transferencia radiativa (Kasting, 1991).

3.7. Atmósferas simuladas

Fueron simuladas atmósferas sin oxígeno de planetas habitables sin vida, con tasas de mezclado de 0.03 y 0.1 de CO₂. Se ensayaron dos tamaños de planetas (1 y 5 M_⊕) con radios de 1 y 1.6 R_⊕ respectivamente. Para el planeta de 5M_⊕ el radio (r) fue estimado usando la metodología propuesta por Valencia *et al.* (2007):

[†] Disponible en <http://rtweb.aer.com/>

$$r = \alpha r_{\oplus} \left(\frac{M}{M_{\oplus}} \right)^{\beta} ,$$

donde α y β son constantes con valores de 1.076 y 0.260 respectivamente, correspondientes a un planeta rocoso con composición de Fe/Si similar a la Tierra conteniendo 10% de agua.

La presión atmosférica superficial fue escalada dependiendo de la gravedad. Para los planetas con una masa terrestre, la gravedad se fijó en 9.81 m s^{-2} y la presión en 1 bar; mientras que para los planetas con $5M_{\oplus}$, la gravedad se calculó en 18.36 m s^{-2} y la presión en 2 bares.

Los planetas fueron colocados a 1.15 UA del Sol donde el flujo solar fue de $0.75 S_0$, siendo S_0 la constante solar; es decir, el flujo que recibe la Tierra en la parte alta de su atmósfera. Esta distancia y flujo orbital corresponden a la distancia a la que la temperatura superficial del planeta, con menor cantidad de CO_2 y CH_4 , se encuentra apenas por arriba del punto de congelación del agua (275 K).

El modelo climático usa un gradiente de presiones y temperaturas que son posteriormente convertidas a altitudes por el modelo fotoquímico. La presión mínima en el modelo climático para los planetas de $1 M_{\oplus}$ ($\sim 10^{-6}$ bares) corresponde a ~ 70 km de altura en el modelo fotoquímico, para los planetas de $5 M_{\oplus}$ la misma presión mínima corresponde a ~ 35 km. Por arriba de estas alturas las temperaturas fueron consideradas constantes e iguales a la última temperatura calculada por el modelo climático. Los perfiles de temperatura obtenidos por el modelo climático fueron estimados usando los perfiles de humedad de Manabe y Wetherald (1967). También se consideraron tasas de mezclado de O_2 y O_3 de 10^{-15} y 0 respectivamente.

El CO_2 fue incluido directamente en ambos modelos usando tasas de mezclado de 0.03 y 0.1, mientras que las tasas de mezclado de CH_4 fueron estimadas por el modelo fotoquímico de la siguiente manera: Primero, una tasa de mezclado aproximada de CH_4 fue

introducida como variable en el modelo climático junto con las demás variables descritas. El modelo climático realizó un primer perfil de presión y temperatura que fue transferido al modelo fotoquímico para que este último calculara las tasas de mezclado al equilibrio químico. La nueva tasa de mezclado calculada por el modelo fotoquímico fue nuevamente introducida al modelo climático. El proceso se repitió hasta que la concentración de CH₄ usada en el modelo climático fuera menos del doble a la producida por el modelo fotoquímico, para garantizar la convergencia de ambos modelos.

Las condiciones de frontera en la parte baja de la atmósfera del modelo fotoquímico fueron: CO con velocidad de deposición constante, $v_{dep}(\text{CO}) = 1 \times 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$ y $v_{dep}(\text{H}_2) = 0$, tal y como fue calculado por Kharecha *et al.* (2005) para planetas abióticos. Mientras que para el CH₄ y el H₂ se fijaron sus flujos superficiales en los estimados por el proceso de serpentinización.



Capítulo 4

Resultados

La formación de CH_4 en planetas tipo terrestres ocurre en ambientes hidrotermales localizados en las dorsales oceánicas. El CH_4 en estos ambientes es generado a través de un proceso donde primero ocurren reacciones de serpentinización y posteriormente de síntesis tipo Fischer–Tropsch. El proceso de formación de metano se simplificó a las reacciones 1 y 2.

El análisis del proceso de formación de CH_4 se dividió en tres partes. La primera, fue referente a la tasa de formación y abundancia de reactivos implicados en la formación de CH_4 , como H_2 y CO_2 . El análisis de reactivos se extendió al FeO por su relevancia en la tasa de producción de H_2 y sustentabilidad del proceso. En la segunda parte se simuló la cinética y termodinámica de la formación del CH_4 para estimar su tasa de producción y abundancia. También se estimaron las abundancias al equilibrio químico de los reactivos y se simularon varios escenarios para comprobar la reproducibilidad de los resultados obtenidos contra mediciones reales. Con estos valores se estimaron los flujos superficiales de CH_4 , H_2 y CO_2 esperados para planetas terrestres con 1 y 5 M_{\oplus} . En la tercera parte se estimaron las abundancias atmosféricas que el metano puede alcanzar en los planetas terrestres usando los flujos superficiales estimados como datos de entrada en los modelos atmosféricos.

4.1. Formación y abundancia de reactivos

4.1.1. Hierro (II)

No existe información sobre la composición de exoplanetas terrestres por lo que se asumió que el porcentaje de FeO y densidad de la corteza es similar a la de la Tierra: 6% de FeO y densidad de $3 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ (Taylor y McLennan, 1985); por lo tanto la abundancia de FeO se estimó en $2500 \text{ moles m}^{-3}$.

Con las ecuaciones 1a y 1b se estimó la tasa de regeneración del FeO ($\nu f(\text{Fe})_m$) en función de la masa del planeta (m). Para planetas con $1 M_{\oplus}$, la $\nu f(\text{Fe})_m = 9.1 \times 10^{12} \text{ moles año}^{-1}$ y para $5 M_{\oplus}$ la $\nu f(\text{Fe})_m = 4.7 \times 10^{13} \text{ moles año}^{-1}$. La figura 13 muestra la dependencia de $\nu f(\text{Fe})_m$ respecto a m .

4.1.2. Hidrógeno

La ecuación 4 describe la velocidad de formación de H_2 ($\nu f(\text{H}_2)$) en función de la abundancia de FeO, temperatura y tamaño del grano de mineral. Aunque matemáticamente

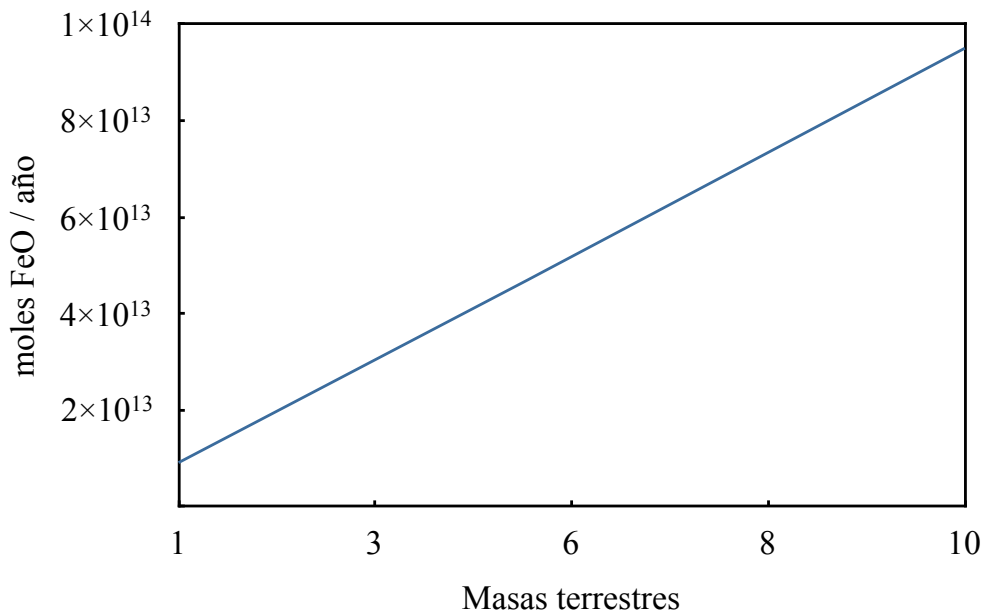


Figura 13. Tasa de regeneración de FeO. Estimado para planetas rocosos con diferentes masas terrestres

estas variables pueden tomar cualquier valor, no todos son de relevancia para los sistemas hidrotermales, por ejemplo, algunos valores elevarían tanto la tasa de formación de H_2 que no serían físicamente posibles.

Por simplicidad comenzaremos por analizar la temperatura. Un análisis de la ecuación de velocidad de formación de H_2 ($v_f(H_2)$) revela un máximo a $260\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 14); ésta puede ser considerada como la temperatura óptima.

Una temperatura de $260\text{ }^\circ\text{C}$ puede ser factible en el interior de sistemas hidrotermales donde las temperaturas pueden variar desde los $40\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $400\text{ }^\circ\text{C}$ (ej. Kelley *et al.*, 2005 y Haase *et al.*, 2009). También existe una gran variedad de análisis experimentales que simulan condiciones de sistemas hidrotermales donde se usan temperaturas entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $300\text{ }^\circ\text{C}$ (ej. Seyfried *et al.*, 2007; Cleaves *et al.*, 2009; Yokoyama *et al.*, 2003 y Oze *et al.*, 2012).

La velocidad de formación de H_2 también se ve afectada por el área de contacto entre la superficie mineral y la fase líquida. Mientras más grande sea el área de contacto la $v_f(H_2)$

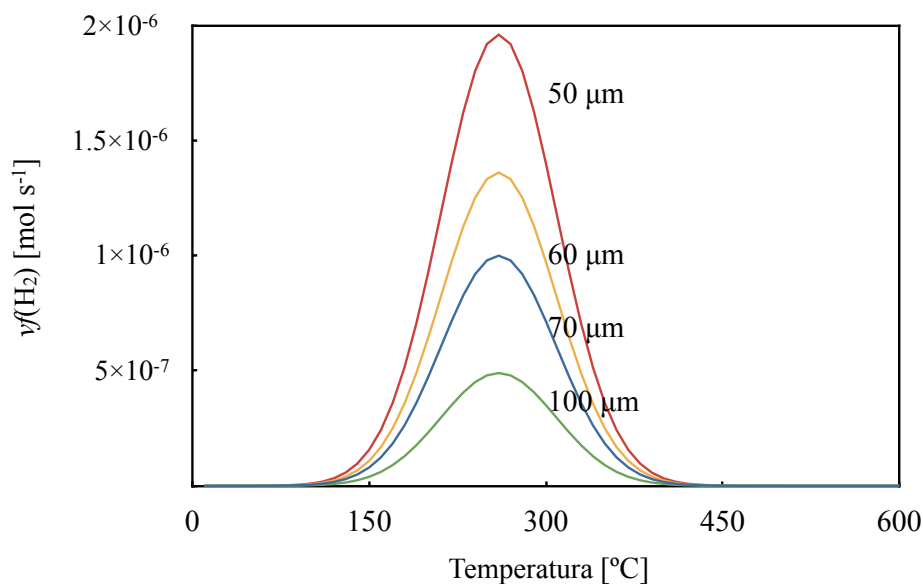


Figura 14. Velocidad de formación de H_2 . Influencia de la temperatura (T) y el tamaño del grano (a) de fayalita sobre la velocidad de reacción.

será mayor. El índice $(a_0/a)^2$ en κ (ecuación 3) es un factor que escala la velocidad de formación de H_2 conforme cambia el área superficial debida al tamaño de grano del mineral (a). Mientras más pequeños sean los granos de mineral (a) mayor será la superficie en contacto con agua. La figura 15 muestra cómo aumenta la velocidad de formación de H_2 al disminuir el tamaño de grano de mineral.

Aunque matemáticamente sería posible determinar la asíntota vertical a la curva de la figura 15, físicamente no tendría sentido hablar de tamaños de granos menores a los que podrían ser encontrados en la naturaleza. Existen algunos análisis estadísticos sobre la fragmentación y microfragmentación de rocas donde se observan tamaños de granos de 55 a 100 μm (ej. Sprunt y Brace, 1974; Wong *et al.*, 1989 y Rigopoulos *et al.*, 2011). Martin y Fyfe (1970) sugieren que el mejor tamaño de grano para efectuar la reacción de serpentinización de olivinas es de 70 μm .

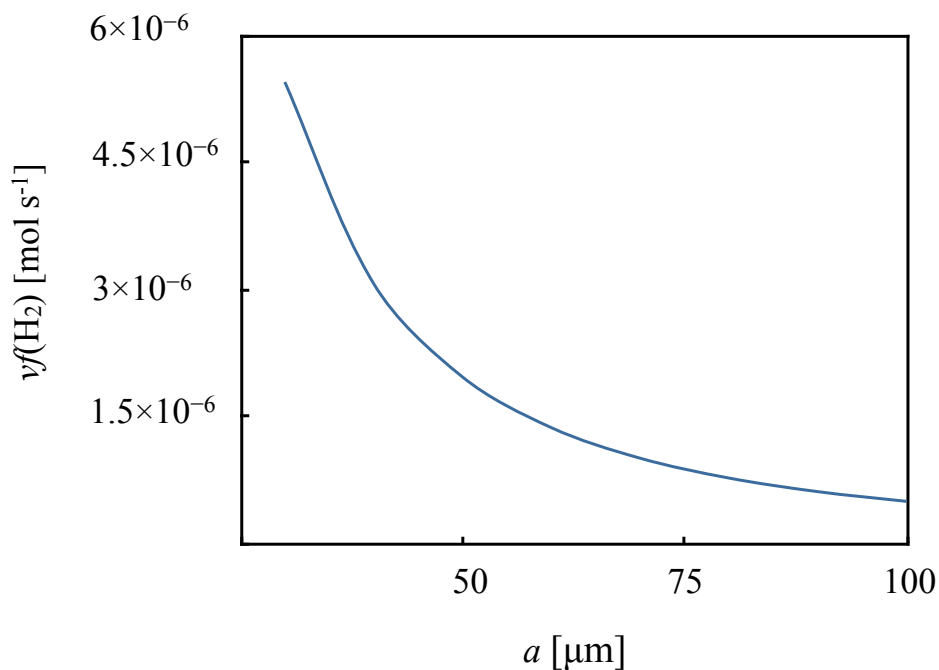


Figura 15. Formación de H_2 a 260 °C. Influencia del tamaño del grano (a) sobre la velocidad de reacción.

La $v_f(\text{H}_2)$ depende directamente de la abundancia de FeO como reactivo. La figura 16 muestra la velocidad de producción de H_2 con diferentes cantidades de FeO en el sistema de reacción. En cuanto a la abundancia de FeO, se estimó que hay 2500 moles m^{-3} en los planetas terrestres, sin embargo, como se dijo anteriormente hay que mantener el balance entre el FeO consumido y el regenerado por los movimientos de convección en la corteza, para garantizar que la formación de H_2 sea un proceso sustentable geológicamente.

A partir de la estequiometría de la reacción 3 podemos establecer la condición de sustentabilidad como: $3v_f(\text{H}_2) \leq v_f(\text{FeO})_m$, es decir, que mientras la velocidad de formación de H_2 sea menor o igual a tres veces la velocidad de formación del FeO, el proceso es sustentable y se consume tanto FeO o menos del que la corteza puede regenerar. Podemos estimar una abundancia de FeO máxima que ponga el sistema en el límite de la sustentabilidad si se cumple la igualdad $3v_f(\text{H}_2) = v_f(\text{FeO})_m$. Para lograrlo usamos los valores óptimos de temperatura y tamaño de grano de mineral (260 °C y 70 μm) en la ecuación 5. La abundancia estimada de FeO que cumple con la igualdad $3v_f(\text{H}_2) = v_f(\text{FeO})_m$ en condiciones óptimas es de 26.4 moles FeO m^{-3} .

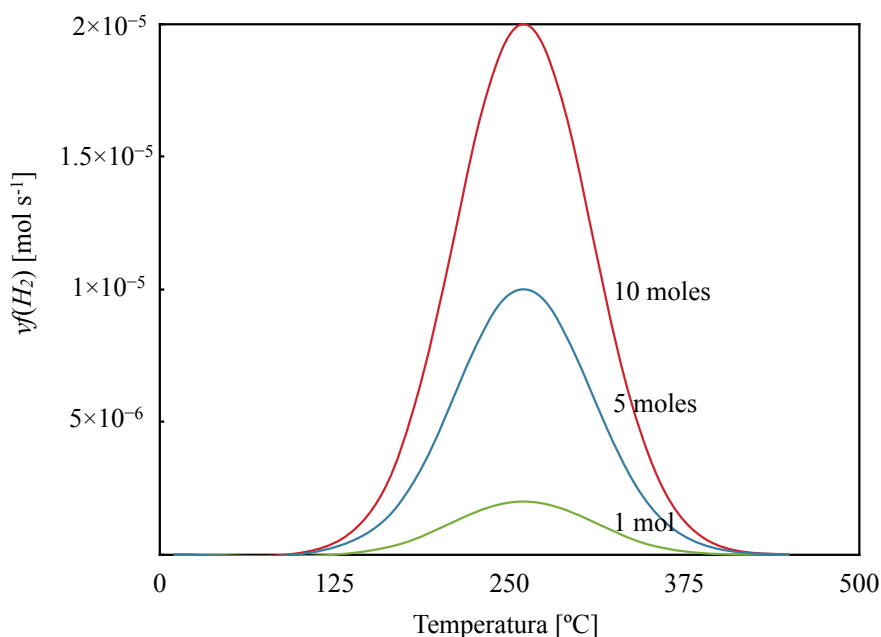


Figura 16. Producción de H_2 con diferentes abundancias de FeO. La abundancia de FeO está en moles m^{-3} . En todos los casos el tamaño de grano fue de 70 μm .

Con todas las variables de la ecuación 4 definidas ($T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$, $a = 70 \text{ }\mu\text{m}$ y $[\text{FeO}] = 26.4 \text{ moles m}^{-3}$) calculamos la $\nu f(\text{H}_2)$. Puesto que $\nu f(\text{H}_2)$ fue evaluada en condiciones óptimas, estamos obteniendo una velocidad máxima de formación de H_2 , $\nu f(\text{H}_2)_{\text{max}} = 832.6 \text{ mol m}^{-3} \text{ año}^{-1}$. Por definición, la velocidad de una reacción química se mide en un sistema cerrado bajo condiciones de volumen constante (Steinfeld *et al.*, 1999). Como estamos suponiendo que la reacción ocurre a lo largo de las dorsales meso oceánicas, usaremos el volumen de corteza que se genera cada año en esa zona. Este valor puede ser estimado con la ecuación 1b, de donde obtenemos que cada año se generan $3.6 \times 10^9 \text{ m}^3$ y $1.9 \times 10^{10} \text{ m}^3$ de corteza nueva en planetas de 1 y 5 M_\oplus respectivamente. Para estimar la producción global de H_2 ($\text{H}_{2(0)}$) consideramos que el $\text{H}_{2(0)} = \nu f(\text{H}_2)_{\text{max}} \times \text{volumen de corteza nueva}$. Para planetas con 1 M_\oplus , la producción global de H_2 es de $3.0 \times 10^{12} \text{ moles año}^{-1}$ y de $1.6 \times 10^{13} \text{ moles año}^{-1}$ para los de 5 M_\oplus .

Si el sistema de reacciones fuera interrumpido y no se produjera CH_4 se esperarían flujos superficiales máximos de H_2 de 1.1×10^{10} y $2.2 \times 10^{10} \text{ moléculas cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para planetas de 1 y 5 M_\oplus respectivamente (Ecuación 9), al considerar superficies planetarias de $5.1 \times 10^{18} \text{ cm}^2$ y $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^2$. La figura 17 muestra los flujos superficiales de H_2 esperado en planetas donde no hay formación de CH_4 .

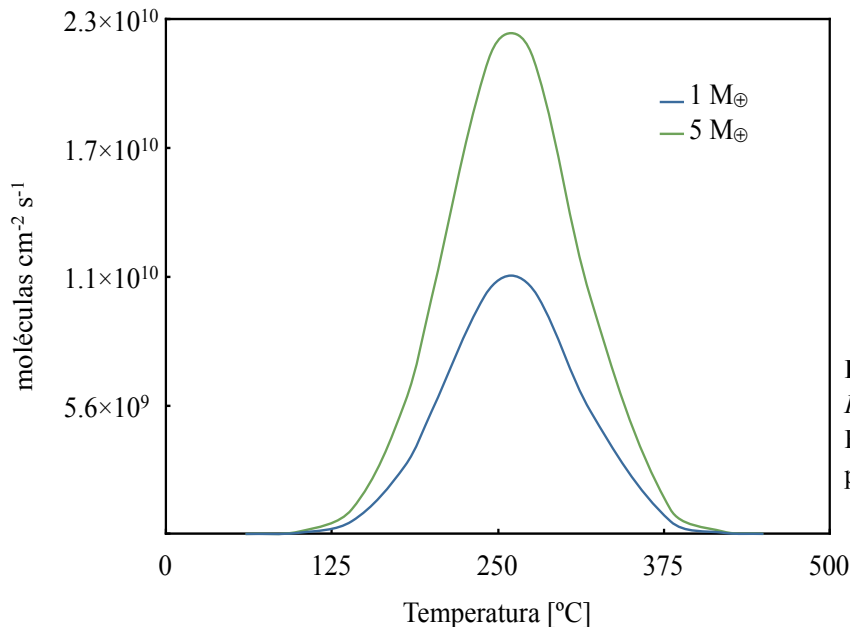


Figura 17.
Flujos superficiales de H_2 .
El H_2 es formado por el
proceso de serpentinización.

Empleando el programa SUPCRT92* (Johnson *et al.*, 1992) fueron calculadas constantes de equilibrio (K_{eq}) a diferentes temperaturas y presiones para la reacción 2 (Figura 18). El logaritmo de K_{eq} a 260 °C es de aproximadamente -6 ($K_{eq} = 10^{-6}$) y no varía mucho en función a la presión. En promedio, el logaritmo de K varía 0.3 en un rango de presiones de 200 a 1000 bares y temperaturas inferiores a los 350 °C. A temperaturas más altas de 350 °C y presiones cercanas a los 200 bares, el agua comienza a cambiar de estado líquido a vapor y se encuentra cerca de su punto crítico, por lo que la presión ya no podrá evitar la ebullición del agua.

4.1.3. Dióxido de carbono

La reacción 1 requiere una fuente de CO₂. Los carbonatos sedimentados en el suelo oceánico pudieran ser una buena fuente de esta molécula; se estima que acumulan entre 7000×10^{18} a 7750×10^{18} moles de carbono (Holser *et al.*, 1988 y Hirschmann y Dasgupta, 2009). Los carbonatos se encuentran en rocas sedimentarias como la calcita, sin embargo,

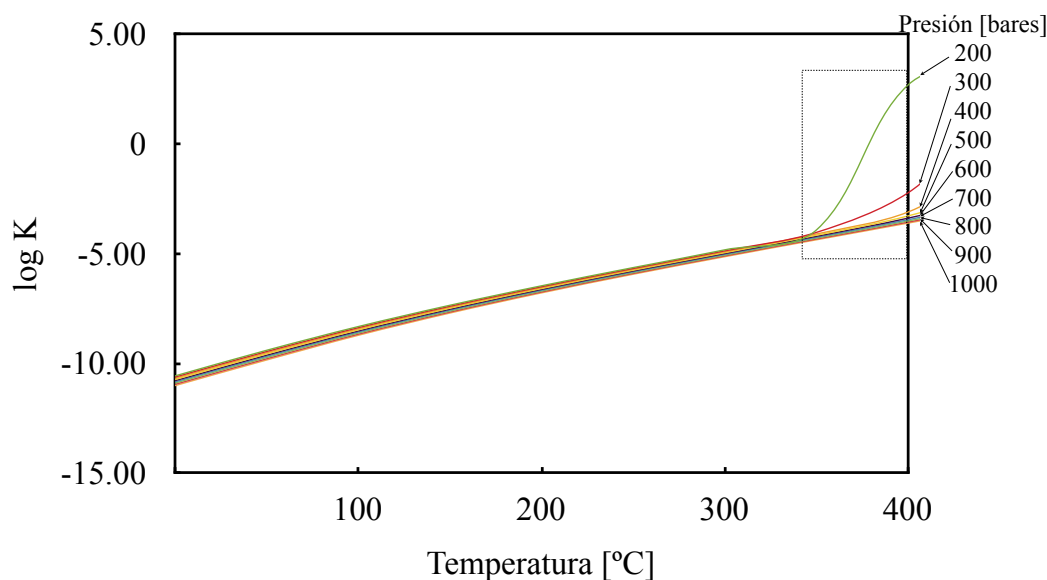


Figura 18. Constante de equilibrio de la reacción de formación de H₂.

* <http://geopig3.la.asu.edu:8080/GEOPIG>

procesos de descarboxilación que ocurren a partir de ~ 500 °C pueden liberar el CO_2 (Morse *et al.*, 2007). En la Tierra, se estima que la tasa anual de CO_2 por descomposición de carbonatos pudiera ser de 1.6×10^{13} moles de CO_2 por año (Siegenthaler y Sarmiento, 1993); no obstante, mediciones en las dorsales meso oceánicas muestran una tasa de degasamiento promedio de 2.2×10^{12} moles año^{-1} (Marty y Tolstikhin, 1998), aunque cálculos más recientes sugieren que es de $9.3 \pm 2.8 \times 10^{11}$ moles año^{-1} (Fischer, 2008).

Lupton *et al.* (2006 y 2008) concluyen experimentalmente que no es posible alcanzar concentraciones de CO_2 por arriba de 50 moles m^{-3} debidas únicamente a procesos de descarboxilación entre la roca y el agua con un índice agua:roca = 1 en sistemas hidrotermales. Abundancias de CO_2 superiores a los 50 moles m^{-3} sólo son posibles a índices agua:roca significativamente menores a 1, pero estos ya serían física y químicamente incorrectos para representar sistemas hidrotermales.

Usando la abundancia de CO_2 máxima estimada por Lupton *et al.* (2006 y 2008) podemos estimar la producción global de CO_2 ($\text{CO}_{2(0)}$) para planetas con $1 M_{\oplus}$, considerando la tasa de generación de corteza nueva en las dorsales meso oceánicas, $v(\text{Cn})_m = 3.6 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ en planetas con $1 M_{\oplus}$ y $1.9 \times 10^{10} \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ en los de $5 M_{\oplus}$ (Ecuación 1b). Entonces, la producción global de CO_2 ($\text{CO}_{2(0)} = v_f(\text{CO}_2) \cdot v(\text{Cn})_m$) en planetas con $1 M_{\oplus}$ es de 1.8×10^{11} moles año^{-1} y de 9.4×10^{11} moles año^{-1} para los de $5 M_{\oplus}$.

Si el sistema de reacciones fuera interrumpido y no se produjera CH_4 se esperarían flujos superficiales máximos de CO_2 de 6.8×10^8 y 1.3×10^9 moléculas $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para planetas de 1 y $5 M_{\oplus}$ respectivamente (Ecuación 9); considerando superficies planetarias de $5.1 \times 10^{18} \text{ cm}^2$ y $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^2$.

4.2. Formación de metano

Empleando el programa SUPCRT92 se calcularon las constantes de equilibrio de la reacción 1 a diferentes presiones y temperaturas (Figura 19). A temperaturas inferiores a 350 °C el efecto de la presión sobre la constante de equilibrio es mínimo. Por arriba de esta temperatura el agua está cercana a su punto crítico y la presión no puede evitar el cambio de estado líquido a vapor.

Igualando las ecuaciones 8(a) y 8(b) con la ecuación 6 se puede estimar el rendimiento de la reacción 1 en función de la temperatura (T) y las abundancias iniciales de reactivos ($[H_2]_0$, $[CO_2]_0$). El rendimiento de reacción (x) es una medida de la conversión de productos a reactivos. Rendimientos cercanos a 1 indican un alto grado de conversión. Con el fin de estudiar exclusivamente el comportamiento de la reacción 1, se supuso un sistema “ideal”, donde a cualquier temperatura existen las cantidades iniciales de $[H_2]_0$ y $[CO_2]_0$

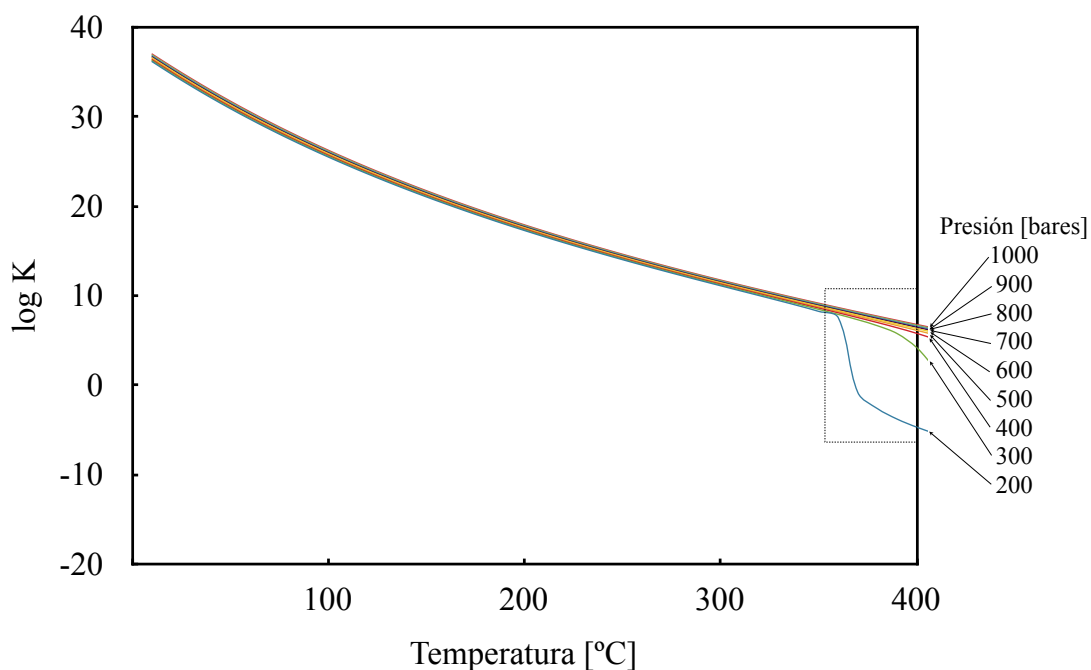


Figura 19. Constantes de equilibrio químico ($\log K$) para la formación de CH_4 . Estimadas usando el programa SUPCRT92.

necesarias para que la reacción 1 ocurra completamente. La figura 20 muestra el comportamiento del rendimiento de reacción (en porcentaje) en función de la temperatura.

Suponer un caso ideal para la formación de CH_4 sirve para encontrar el intervalo de temperaturas en el que la reacción procede con los mejores rendimientos, pero no tiene sentido para simular un sistema real como las ventilas hidrotermales. En un ambiente natural los reactivos dependen de las fuentes que los generan y no se encuentran necesariamente en cantidades equivalentes para que las reacciones procedan completamente.

Si bien se tiene la intención de encontrar una tasa máxima de producción de CH_4 , ésta tiene que ser posible, debida a procesos de óxido-reducción en sistemas hidrotermales ligados a las dorsales meso oceánicas. En esos sistemas se estimó que las fuentes generan reactivos con tasas de formación máximas para el H_2 de 3.0×10^{12} moles año^{-1} (1 M_\oplus) y 1.6×10^{13} moles año^{-1} (5 M_\oplus), y para el CO_2 de 1.8×10^{11} moles año^{-1} (1 M_\oplus) y 9.4×10^{11} moles año^{-1} (5 M_\oplus).

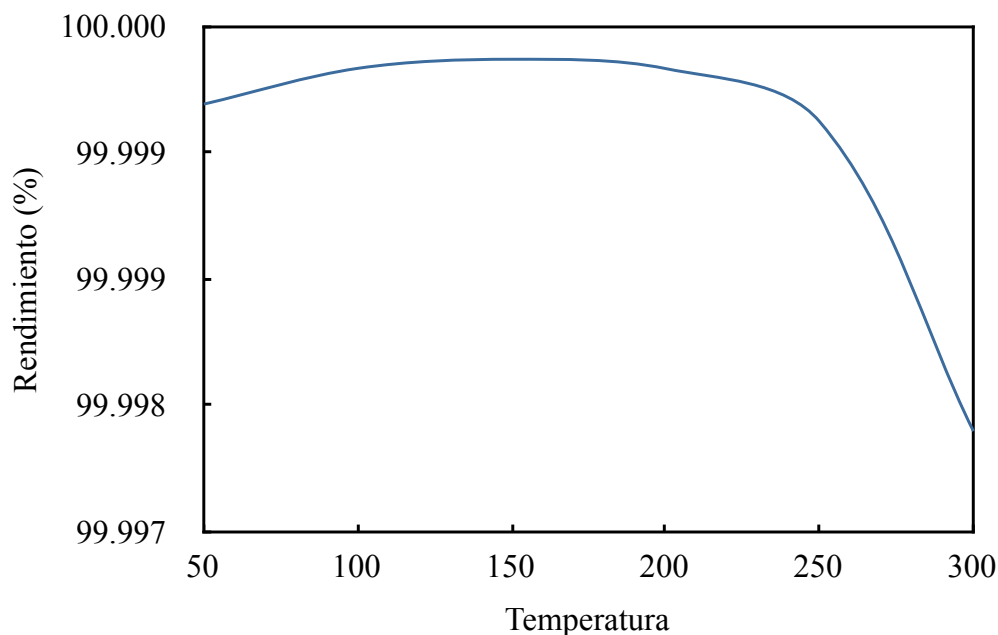


Figura 20. Rendimientos de reacción para la formación de CH_4 . Caso idealizado.

En el caso de los sistemas hidrotermales de las dorsales centro oceánicas, los reactivos no se encuentran en cantidades equivalentes, porque hay más H₂ del necesario para consumir todo el CO₂. Por ejemplo, con fuentes de CO₂ de 1.8×10^{11} moles año⁻¹ (1 M_⊕) y 9.4×10^{11} moles año⁻¹ (5 M_⊕), serían suficientes fuentes de H₂ de 7.2×10^{11} moles año⁻¹ (1 M_⊕) y 3.8×10^{12} moles año⁻¹ (5 M_⊕).

Como en este caso, el CO₂ es el reactivo limitante, se emplea la ecuación 8.b para el cálculo del rendimiento de reacción (x), usando las tasas máximas de formación para H₂ y CO₂ a 260 °C. La formación de CH₄ se obtiene por la expresión $[\text{CH}_4]_{\text{eq}} = x[\text{CO}_2]_0$ de la tabla 9 de variación de especies; donde $x = 0.99999$ para 1 y 5 M_⊕, y $[\text{CO}_2]_0$ es 1.8×10^{11} moles año⁻¹ (1 M_⊕) y 9.4×10^{11} moles año⁻¹ (5 M_⊕). Entonces las tasas máximas de producción de CH₄ son de $\sim 1.8 \times 10^{11}$ moles año⁻¹ (1 M_⊕) y $\sim 9.4 \times 10^{11}$ moles año⁻¹ (5 M_⊕). Con la ecuación 9 se obtienen los flujos máximos, considerando superficies planetarias de 5.1×10^{18} cm² (1 M_⊕) y 1.4×10^{19} cm² (5 M_⊕). En este caso los flujos máximos de CH₄ son de 6.8×10^8 moléculas cm⁻² s⁻¹ (1 M_⊕) y 1.3×10^9 moléculas cm⁻² s⁻¹ (5 M_⊕).

4.3. Abundancias al equilibrio y flujos superficiales

Para observar el comportamiento de las tasas de formación de CH₄, H₂ y CO₂ a diferentes temperaturas se plantearon tres escenarios. La tabla 11 muestra los flujos superficiales máximos obtenidos al equilibrio químico.

4.3.1 Escenario I: Ideal

En este caso se calculó la tasa de formación de H₂ a diferentes temperaturas, usando un tamaño de grano de mineral óptimo de 70 μm y 26.4 moles FeO m⁻³ como la abundancia de FeO disponible para la serpentización. Esta abundancia de FeO fue la que se estimó como la máxima posible para que el proceso de serpentización sea sustentable geológicamente.

Tabla 11. Flujos superficiales máximos (moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) estimados bajo diferentes escenarios. En todos los casos se usaron los valores óptimos de tamaño de grano de mineral (a) = 70 μm y $T = 260$ °C. Las superficies planetarias fueron de $5.1 \times 10^{18} \text{ cm}^2$ ($1 M_{\oplus}$) y $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^2$ ($5M_{\oplus}$); calculadas como se describe en Valencia y O’Connell (2007).

CH ₄	H ₂	CO ₂	Escenario
		1M _⊕	
2.8×10^9	8.2×10^4	2.0×10^4	I. Ideal
6.8×10^8	8.6×10^9	0.7	II. Máximo posible
2.6×10^8	1.0×10^{10}	0.3	III. Limitado
		5M _⊕	
5.5×10^9	1.6×10^5	3.9×10^4	I. Ideal
1.3×10^9	1.7×10^{10}	1.3	II. Máximo posible
4.9×10^8	2.0×10^{10}	0.5	III. Limitado

Se supuso una fuente de CO₂ capaz de generar suficiente reactivo para reaccionar con todo el H₂. Finalmente se obtuvieron los flujos superficiales que tendrían todas las especies después de considerar su consumo en la formación de CH₄.

La figura 21 muestra los flujos superficiales de CH₄ estimados a diferentes temperaturas y masas planetarias. También se muestran en la misma figura los flujos superficiales de H₂ y CO₂. En este escenario ideal se distingue un máximo de producción a 260 °C donde se obtienen los flujos más altos de CH₄. En el punto máximo de producción el sistema requeriría fuentes de CO₂ de 7.6×10^{11} moles año⁻¹ en planetas de 1 M_⊕ y de 3.9×10^{12} moles por año para los de 5 M_⊕.

En un escenario donde la formación de CO₂ fuera abundante, el componente principal en el flujo de las ventilas hidrotermales sería el CH₄ a temperaturas menores a 400 °C. Por arriba de los 400 °C la conversión de CO₂ a CH₄ deja de ser eficiente, por lo que se esperarían flujos formados principalmente por H₂.

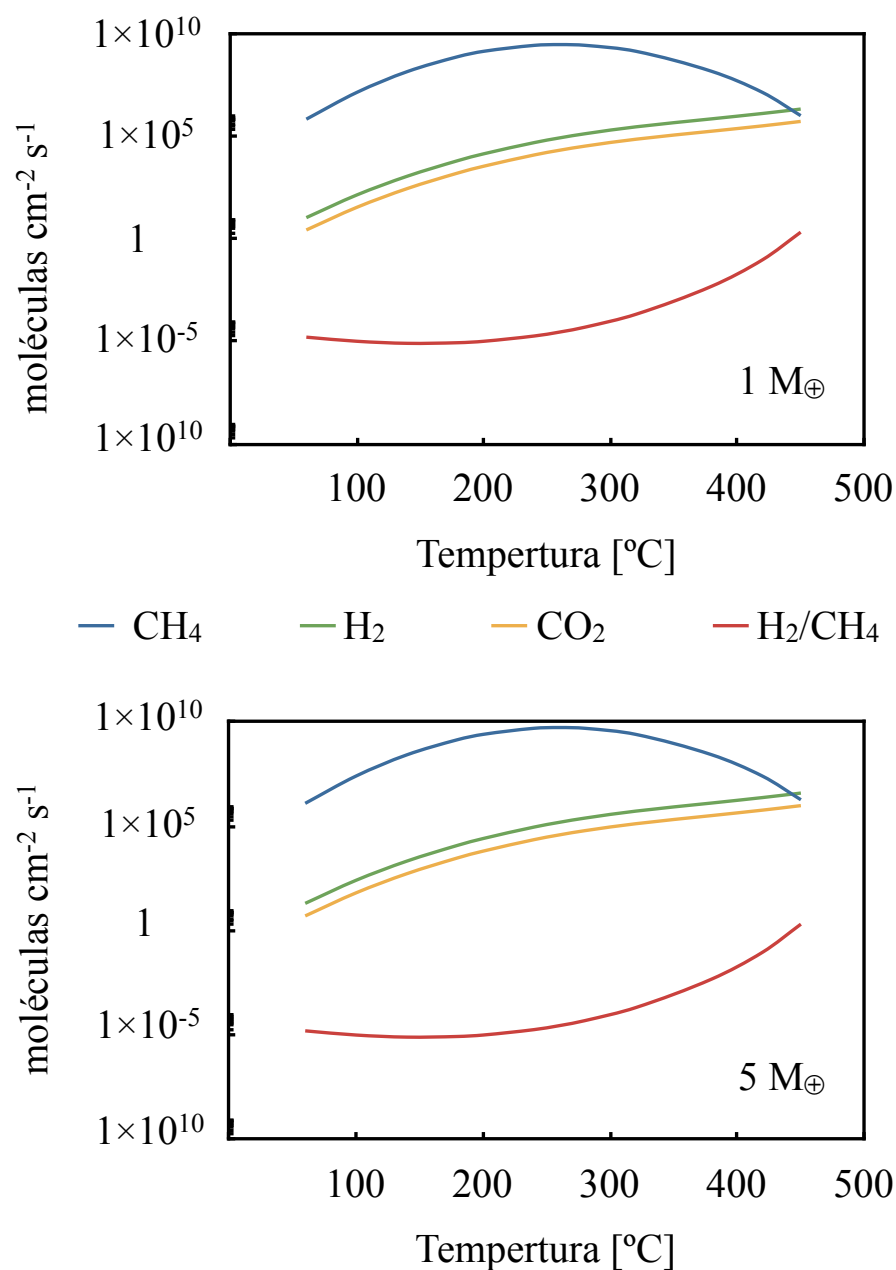


Figura 21. *Flujos estimados en un ambiente idealizado.*

4.3.2. Escenario II: Fuentes máximas posibles

En este caso se calculó la tasa de formación de H₂ a diferentes temperaturas, siempre usando un tamaño de grano de mineral óptimo de 70 μm y 26.4 moles FeO m⁻³ para la serpentinización; suponiendo una abundancia de CO₂ limitada a 50 moles m⁻³, como la

estimada por Lupton *et al.* (2006 y 2008) independiente de la temperatura. Esta abundancia generaría tasas de degasamiento de 1.8×10^{11} moles CH_4 año $^{-1}$ y 9.4×10^{11} moles CH_4 año $^{-1}$ en planetas de 1 y 5 M_{\oplus} respectivamente. Por último se obtuvieron los flujos superficiales.

La figura 22 muestra los flujos superficiales del CH_4 , CO_2 e H_2 , suponiendo que inicialmente el CO_2 está limitado a 50 moles m^{-3} . En este escenario la producción de CH_4

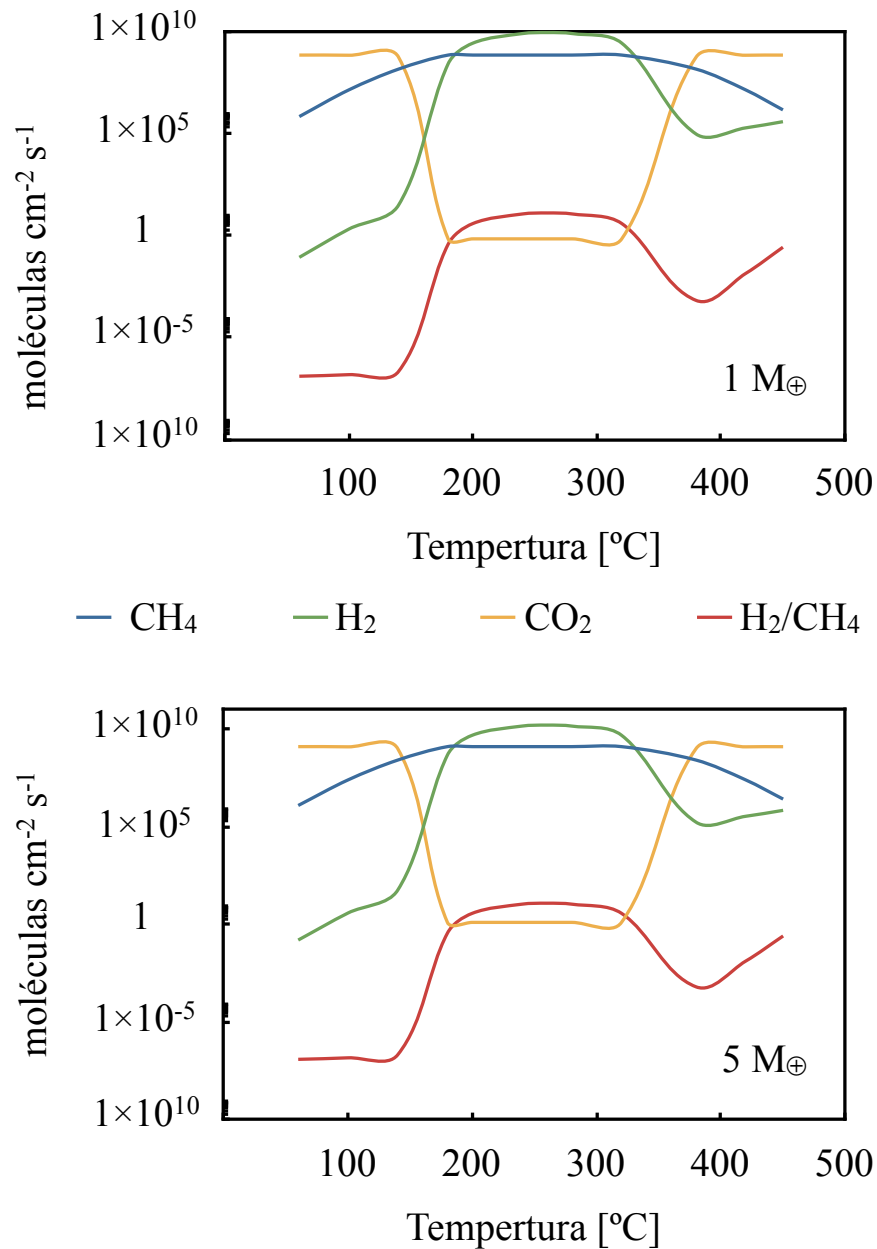


Figura 22. *Flujos estimados en ambientes con fuentes máximas posibles.*

está limitada por la abundancia de CO₂ en un rango de temperaturas de 180 °C a 320 °C cuando la formación de H₂ es máxima. Fuera de este rango el H₂ es el reactivo limitante en la formación de CH₄. En un sistema donde el reactivo limitante sea el CO₂ se esperaría que los flujos producidos por las ventilas hidrotermales estén compuestos principalmente por H₂ y el CO₂ se encuentre en trazas.

4.3.3. Escenario III: Dióxido de carbono limitado

En este caso se calculó la tasa de formación de H₂ a diferentes temperaturas usando un tamaño de grano de mineral óptimo de 70 μm y 26.4 moles FeO m⁻³ para la serpentinización. Se supuso una abundancia de CO₂ limitada a 18.8 moles m⁻³. Finalmente se obtuvieron los flujos superficiales.

Recientemente Oze *et al.* (2012) propusieron que pudiera usarse un índice de flujos de H₂/CH₄ como un indicador de vida. Los autores sugieren que índices H₂/CH₄ menores a 40 en sistemas hidrotermales podrían indicar la presencia de actividad biológica, debido a que la formación metabólica de CH₄ es muy eficiente. En ninguno de los tres escenarios ensayados se incluye metano biológico, no obstante, los índices H₂/CH₄ son menores a 40 en el escenario I y II. La tabla 12 muestra los índices H₂/CH₄ máximos estimados para cada escenario.

Tabla 12. Índices H₂/CH₄ máximos.

H ₂ /CH ₄	Temperaturas	Escenario
1M _⊕		
2.1	450 °C	I. Ideal
12.7	260 °C	II. Máximo posible
40.4	260 °C	III. Limitado
5M _⊕		
2.1	450 °C	I. Ideal
12.7	260 °C	II. Máximo posible
40.4	260 °C	III. Limitado

Para obtener un índice de $H_2/CH_4 = 40$ y simular un sistema abiótico se podría aumentar el flujo de H_2 ; esto no sería realista pues el H_2 es formado por serpentinización y ya se encuentra a su máxima producción posible. La otra alternativa es reducir la abundancia de CO_2 . Se estimó que una abundancia de CO_2 de $18.7 \text{ moles m}^{-3}$ permite alcanzar un índice H_2/CH_4 de 40. La figura 23 muestra los flujos superficiales del CH_4 , CO_2 e H_2 al equilibrio.

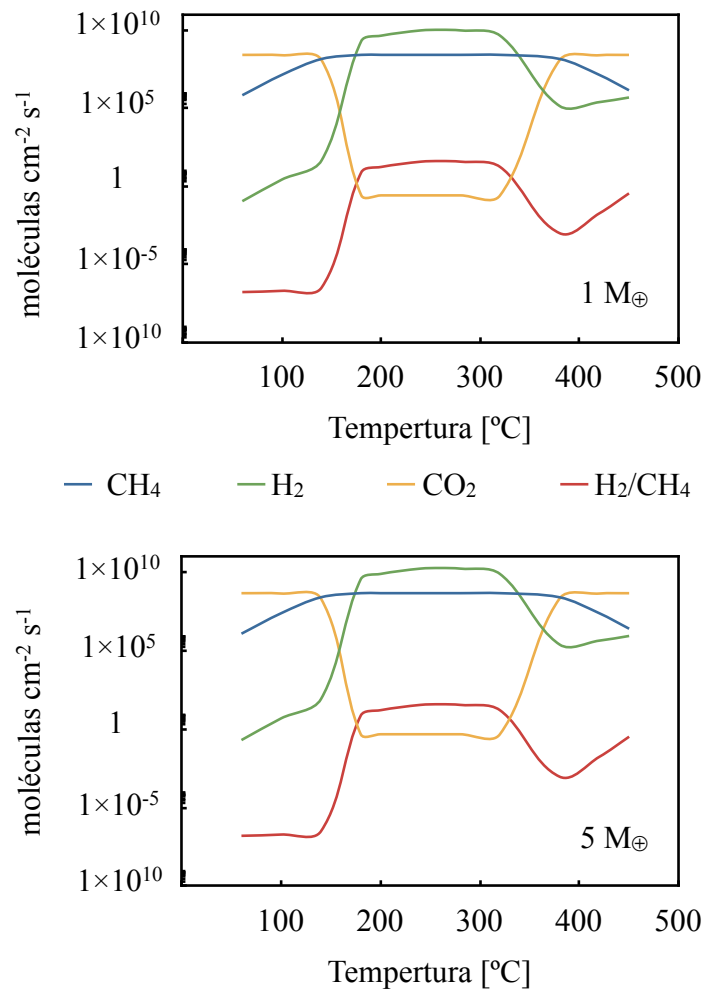


Figura 23. Flujos estimados en ambientes con CO_2 limitado.

4.4. Abundancias de metano atmosférico

Mediante el uso de modelos computacionales se determinaron perfiles de temperatura y tasas de mezclado a diferentes alturas. Para estos modelos fueron usados los valores de los flujos superficiales de CH₄ e H₂ encontrados en el escenario II. La tabla 13 muestra la tasa de mezclado superficial para las atmósferas ensayadas.

Tabla 13. *Tasas de mezclado superficial de metano.*

Masa planetaria	Tasa de mezclado de CO ₂	Temp. superficial (°C)	Flujos superficiales (cm ⁻² s ⁻¹)		Tasas de mezclado superficiales	
			CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂
1M _⊕	0.03	30	6.8×10 ⁸	8.6×10 ⁹	2.5×10 ⁻⁶	4.7×10 ⁻⁴
	0.1	35			2.1×10 ⁻⁶	4.5×10 ⁻⁴
5M _⊕	0.03	41	1.3×10 ⁹	1.7×10 ¹⁰	4.1×10 ⁻⁶	4.5×10 ⁻⁴
	0.1	47			3.7×10 ⁻⁶	4.6×10 ⁻⁴

La tabla 14 muestra el balance redox de las atmósferas ensayadas, obtenido a partir de la diferencia entre la producción de H₂ por reacciones atmosféricas, más el aporte por el degasamiento volcánico, menos la pérdida de H₂ por reacciones en la atmósfera, junto con su escape al espacio en la estratosfera.

Los perfiles de abundancia atmosférica, para las atmósferas con fracciones de CO₂ de 0.03 (a) y 0.1 (b), se muestran en las figuras 24 y 25 que corresponden a planetas con 1 y 5 M_⊕ respectivamente.

Tabla 14. Balance redox de las atmósferas ensayadas. Flujos en $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

Especie química	Coeficiente	1M \oplus		5M \oplus	
		0.03 CO ₂	0.1 CO ₂	0.03 CO ₂	0.1 CO ₂
Producción de H ₂					
H	0.5	5.208×10 ⁵	4.762×10 ⁵	1.398×10 ⁵	1.491×10 ⁵
CO	1.0	-2.389×10 ²	1.426×10 ²	-2.169×10 ¹	-8.026×10 ¹
HCO	1.5	3.663×10 ⁶	5.996×10 ³	6.843×10 ⁶	1.372×10 ⁷
H ₂ CO	2.0	2.760×10 ⁷	6.595×10 ⁷	8.302×10 ⁷	4.980×10 ⁸
CH ₃	3.5	2.642×10 ⁶	1.573×10 ⁶	5.067×10 ⁶	2.380×10 ⁶
C ₂ H ₆	7.0	-1.009	6.819×10 ⁻²	-2.734×10 ⁻²	-9.842×10 ⁻²
SO	1.0	5.647×10 ⁶	4.956×10 ⁶	5.537×10 ⁶	4.271×10 ⁶
Φ_{prod}		4.007×10 ⁷	7.895×10 ⁷	1.006×10 ⁸	5.185×10 ⁸
Especies volcánicas reducidas					
H ₂	1.0	4.477×10 ¹	-5.501	-8.141	9.493
F(CH ₄)	4.0	-2.270×10 ⁹	-2.720×10 ⁹	-5.200×10 ⁹	-5.200×10 ⁹
$\Phi(\text{H}_2)$		8.600×10 ⁹	8.600×10 ⁹	1.700×10 ¹⁰	1.700×10 ¹⁰
Φ_{volc}		1.132×10 ¹⁰	1.132×10 ¹⁰	2.220×10 ¹⁰	2.220×10 ¹⁰
Total de producción de H ₂		1.136×10 ¹⁰	1.140×10 ¹⁰	2.230×10 ¹⁰	2.272×10 ¹⁰
Pérdida de H ₂					
O	-1.0	-3.699×10 ³	-6.927×10 ³	-8.931×10 ²	-2.201×10 ³
O ₂	-2.0	-5.196×10 ³	-1.103×10 ⁴	-6.057×10 ³	-1.072×10 ⁴
OH	-0.5	-1.977×10 ³	-1.452×10 ³	-1.366×10 ³	-1.203×10 ³
HO ₂	-1.5	-1.173×10 ³	-4.673×10 ³	-2.513×10 ³	-1.217×10 ⁴
H ₂ O ₂	-1.0	-2.273	-2.483×10 ³	-2.026	-6.825
O ₃	-3.0	-6.048×10 ⁻⁴	-2.404×10 ⁻³	-2.998×10 ⁻⁴	-1.353×10 ⁻³
NO	-1.0	-3.798×10 ²	-7.982×10 ²	-1.200×10 ²	-3.769×10 ²
NO ₂	-2.0	-3.734×10 ⁻⁴	-4.720×10 ⁻³	-9.372×10 ⁻⁵	-5.896×10 ⁻²
HNO	-0.5	-1.408×10 ⁸	-2.457×10 ⁸	-1.929×10 ⁸	-4.368×10 ⁸
H ₂ SO ₄	-1.0	-1.099×10 ⁵	-1.656×10 ⁵	-8.891×10 ⁴	-6.232×10 ⁵
SO _{4AER}	-1.0	-1.116×10 ⁸	-7.708×10 ⁷	-1.934×10 ⁸	-1.167×10 ⁸
Φ_{loss}		-2.525×10 ⁸	-3.230×10 ⁸	-3.863×10 ⁸	-5.541×10 ⁸
$\Phi_{esc}(\text{H}_2)$		1.144×10 ¹⁰	1.153×10 ¹⁰	2.216×10 ¹⁰	2.217×10 ¹⁰
Total de pérdida de H ₂		1.170×10 ¹⁰	1.186×10 ¹⁰	2.255×10 ¹⁰	2.272×10 ¹⁰
Balance total de H ₂		2.875×10 ⁻²	3.850×10 ⁻²	1.087×10 ⁻²	1.748×10 ⁻⁴

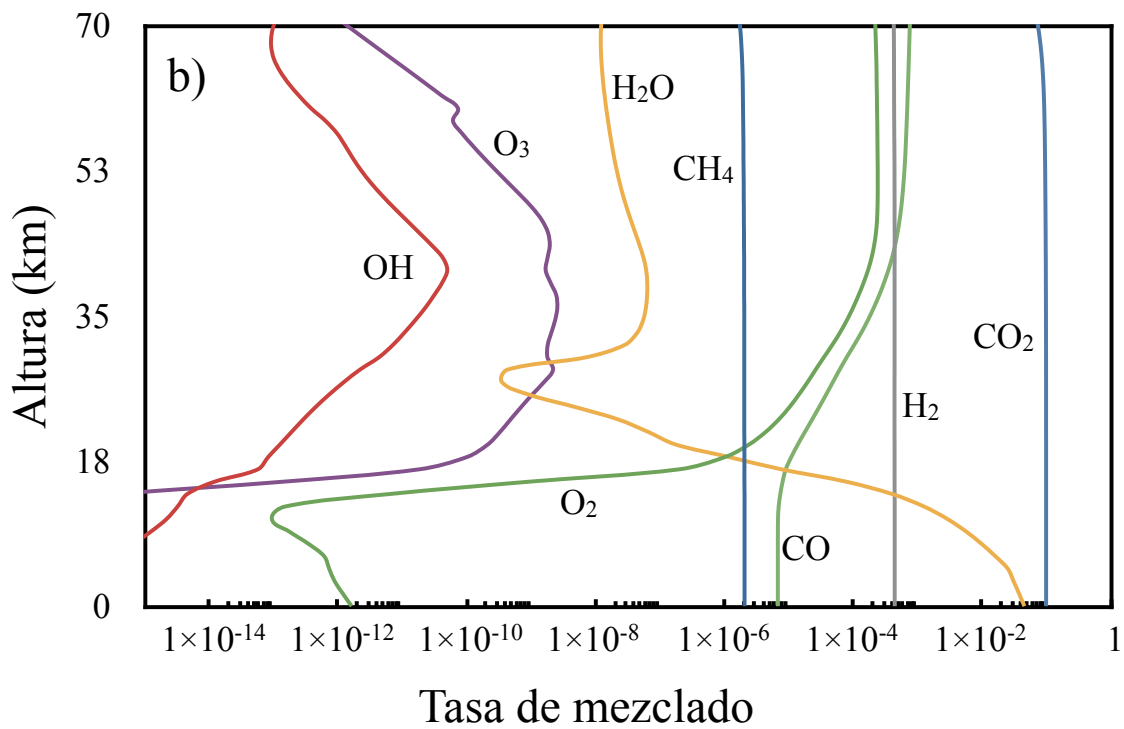
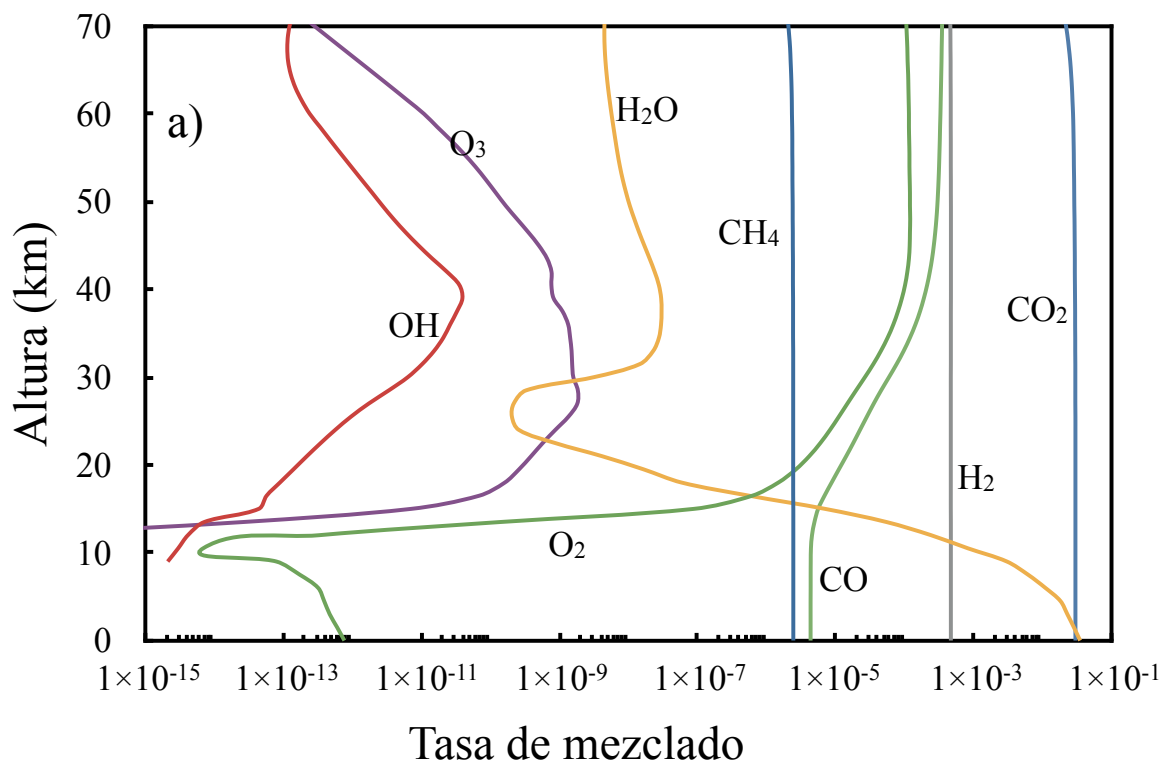


Figura 24. Abundancias de CH_4 atmosférico en planetas de $1M_{\oplus}$. Junto con la abundancia de los principales constituyentes atmosféricos, en atmósferas con fracciones de CO_2 de a) 0.03 y b) 0.1.

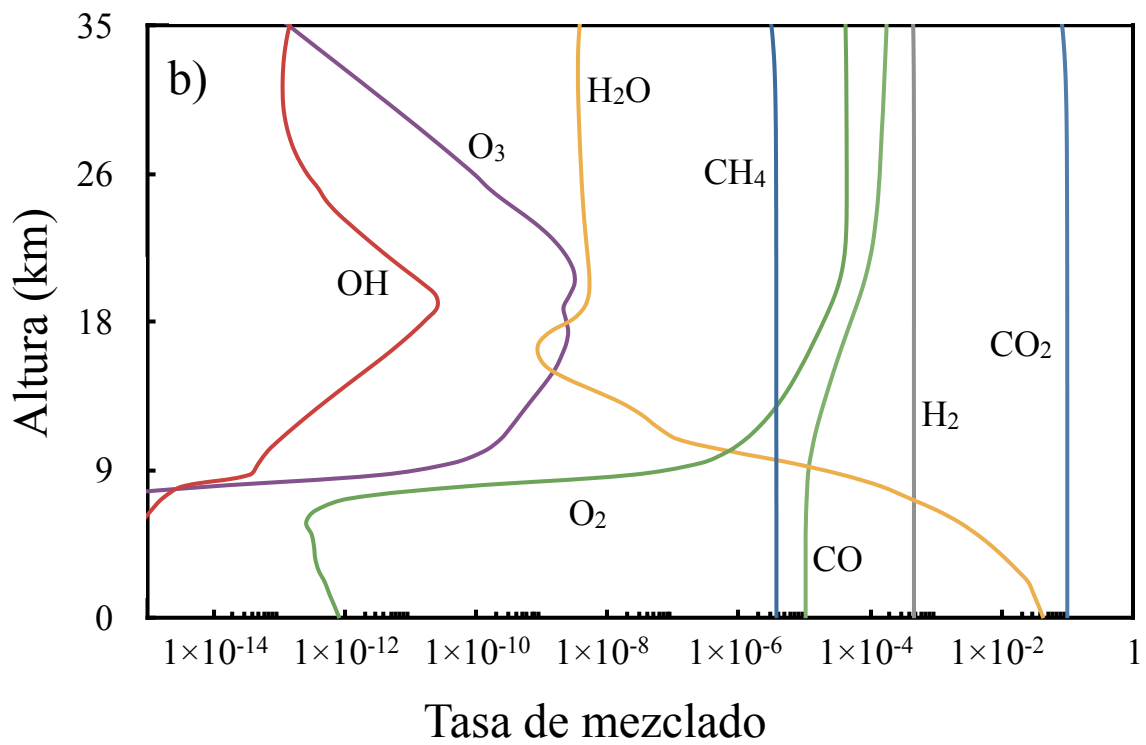
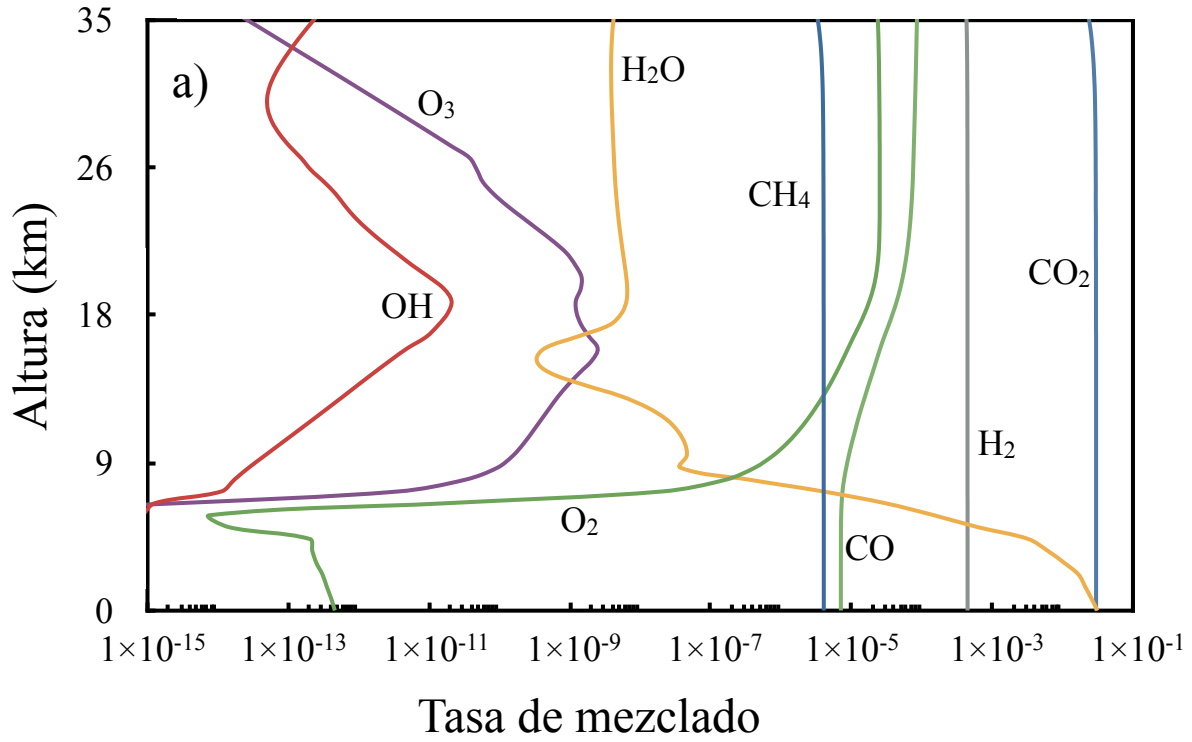


Figura 25. Abundancias de CH_4 atmosférico en planetas de $5M_{\oplus}$. Junto con la abundancia de los principales constituyentes atmosféricos, en atmósferas con fracciones de CO_2 de a) 0.03 y b) 0.1.



Discusión de los resultados

El metano abiótico en los planetas de tipo terrestre puede ser formado de igual manera a como es generado en la Tierra, donde la principal fuente de CH₄ son los sistemas hidrotermales localizados en las dorsales oceánicas. En el interior de los sistemas hidrotermales el CO₂ puede ser reducido por H₂ para formar CH₄ mediante reacciones similares a la síntesis de Fischer–Tropsch. El CO₂ puede provenir del degasamiento del magma o descarboxilación de carbonatos. El H₂ es generado durante el proceso de serpentización.

Históricamente el estudio de la serpentización se había enmarcado dentro de un contexto geológico pues la serpentización de peridotitas en suelo marino, en particular las que se encuentran en las dorsales oceánicas, repercute en las propiedades físicas, magnéticas y sísmicas de la litosfera oceánica (Mével, 2003). Sin embargo, el descubrimiento de sistemas hidrotermales asociados a dorsales oceánicas (ej. Kelley *et al.*, 2001; Bach *et al.*, 2002; Baker *et al.*, 2004) ha replanteado la importancia de estas reacciones como fuente de energía (ej. Kelley *et al.*, 2005; Charlou *et al.*, 2002; Brazelton *et al.*, 2006 y Bradley *et al.*, 2009) o generadoras de compuestos de importancia biológica (ej. Bada *et al.*, 1995; Imai *et al.*, 1999; Yokoyama *et al.*, 2003 y Cleaves *et al.*, 2009).

A pesar del creciente interés, los estudios de serpentización en peridotitas oceánicas siguen siendo escasos. En la mayoría de los casos se considera a la serpentización como una reacción global cuyos productos se generan por una única reacción (Bach *et al.*, 2006)

y sus propiedades cinéticas y termodinámicas son estimadas a partir de estudios volumétricos como los de Martin y Fyfe (1970), sobre los que se han basado una buena cantidad de estudios sobre serpentinización de la corteza oceánica y producción de H₂ (ej. Hyndman y Peacock, 2003; Sleep *et al.*, 2004; Vance *et al.*, 2007 y Rudge *et al.*, 2010).

El objetivo de este trabajo fue el de calcular la tasa de formación de metano suponiendo que su principal fuente es la serpentinización en las dorsales oceánicas. Mediante un análisis cinético se planteó una ecuación para describir la velocidad de formación de H₂ en función de variables como la temperatura, la concentración de los reactivos y superficie de contacto entre la interfaz sólido-líquido.

Las constantes de equilibrio químico calculadas con el programa SUPCRT92 (Figuras 18 y 19) muestran que el efecto de la presión sobre las reacciones 1 y 2 es mínimo debido a que supusimos que las especies químicas se encontraban en estado acuoso al momento de reaccionar. Este comportamiento no es extraño pues la teoría señala que las reacciones en estado acuoso son débilmente afectadas por la presión. Entonces, para facilitar las ecuaciones tomamos un valor promedio para parametrizar las constantes de equilibrio químico y no incluir la presión como otra variable.

El pH tampoco fue incluido en este estudio, aunque se sabe que influye en la solubilidad del CO_{2(g)}. El CO₂ en agua forma un equilibrio con sus especies (CO_{2(ac)} ⇌ H₂CO₃ ⇌ HCO₃⁻ ⇌ CO₃²⁻) que le permite estar disuelto en un amplio intervalo de pH, aumentando su solubilidad hacia pH alcalinos. Mediciones del flujo de agua que sale de las ventilas de *Lost City* revelan flujos de pH alcalinos entre 10 y 11 (Kelley *et al.*, 2005) que permiten la solubilidad del CO₂. También existen estudios experimentales donde la olivina fue puesta a reaccionar con agua de mar sintética a 473 K, 300 bares y pH entre 6 y 7; esos estudios muestran que al avanzar el tiempo, el pH se torna alcalino conforme la tasa de producción de H₂ aumenta hasta alcanzar valores de 9 a 11 (Jones *et al.*, 2010). En contraste, otros estudios teóricos sugieren que el pH disminuiría si la producción de H₂

aumenta (McCollom y Bach, 2009). Como no está clara la influencia del pH en las reacciones estudiadas su efecto no fue considerado. Esto no afecta el objetivo del trabajo, pues lo que se pretendía era encontrar las tasas máximas posibles de producción de CH₄.

Tres escenarios fueron ensayados: I) Ideal, II) Máximo posible y III) Limitado en un intervalo de temperaturas de reacción de 60 °C a 450 °C y suponiendo un índice agua:roca = 1. Para poder escalar los valores obtenidos se usó como volumen del sistema de reacción el volumen de corteza generado por las dorsales oceánicas cada año. Las variables planetarias fueron escaladas siguiendo la metodología propuesta por Valencia y O'Connell (2007).

5.1. Escenario I: Ideal

El primer escenario requiere fuentes de CO₂ altas de 7.6×10^{11} moles año⁻¹ en planetas de 1 M_⊕ y de 3.9×10^{12} moles año⁻¹ para los de 5 M_⊕. Para alcanzar tasas de CO₂ de estas magnitudes se necesitaría una abundancia de 208 moles de CO₂ m⁻³. En la Tierra, fuentes de CO₂ de estas magnitudes podrían ser encontradas en zonas de subducción de la corteza oceánica donde se estima una tasa de producción promedio de CO₂ de 9.3×10^{11} moles año⁻¹ (Fischer, 2008). En los sistemas hidrotermales de las zonas de subducción se han encontrado las abundancias máximas de 3000 moles de CO₂ m⁻³ de agua (Sakai *et al* 1990). Las mediciones de Sakai *et al* (1990) son por lo menos 100 veces mayores que la mayoría de las medidas en otros sistemas sobre las dorsales oceánicas (Lupton *et al* 2006). Para explicar las altas concentraciones de CO₂ medidas por Sakai *et al* (1990) se han propuesto fuentes de CO₂ líquido (Lupton *et al* 2006). Además, estudios experimentales demuestran que no es posible alcanzar concentraciones de CO₂ por arriba de 50 moles m⁻³ únicamente por procesos de descarboxilación a un índice agua:roca = 1 (Lupton *et al.*, 2006 y 2008). Los índices agua:roca en sistemas hidrotermales son comúnmente de 1 a 5, aunque pueden

ser tan grandes como 12 (Kawahata y Scott, 1990), por lo que índices agua:roca < 1 ya serían física y químicamente incorrectos para representar sistemas hidrotermales.

Por otro lado, estudios experimentales muestran que ambientes ricos en CO_2 pueden ser negativos para la formación de H_2 por serpentización y consecuentemente para la formación de CH_4 , ya que cuando el CO_2 se encuentra en exceso las rutas de formación de calcita (CaCO_3) y siderita (FeCO_3) son termodinámicamente más favorables que la ruta de formación de magnetita. La formación de siderita es una alternativa de reacción no oxidativa del Fe^{2+} en la que no se forma H_2 . Por el contrario, en ambientes pobres en CO_2 se observa principalmente la formación de magnetita a partir de la oxidación de Fe^{2+} , lo que provee una fuente constante de H_2 (Jones *et al.*, 2010).

5.2. Escenario II: Fuentes máximas posibles

Debido a que las fuentes de CO_2 ocupadas en el escenario I son demasiado altas como para ser fácilmente explicadas en los sistemas hidrotermales localizados sobre las dorsales meso oceánicas se analizó un escenario más realista. El escenario II supuso que en todo el volumen del sistema de reacción había una abundancia de CO_2 promedio de 50 moles m^{-3} como la abundancia máxima de CO_2 estimada por Lupton *et al.* (2006) y (2008).

Una abundancia de CO_2 de 50 moles m^{-3} necesitaría fuentes de CO_2 de 1.8×10^{11} moles año^{-1} y de 9.4×10^{11} moles año^{-1} en planetas de 1 y 5 M_{\oplus} respectivamente. En este sentido se ha propuesto a la descomposición de carbonatos como una posible fuente de CO_2 . Como los carbonatos se descomponen a temperaturas mayores o iguales a 500 °C su origen se encuentra en lo profundo de la corteza, de ahí el CO_2 tendría que migrar hasta zonas en sistemas hidrotermales donde las temperaturas permitieran su transformación a CH_4 .

La fuente de H_2 considerada en el escenario II es la serpentinización. Su cinética de formación sugiere que podría formarse en el interior de las ventilas hidrotermales, en regiones donde la temperatura fuera de 100 °C a 400 °C (Figura 14). El H_2 recién formado es clave en la formación de CH_4 , éste puede reaccionar *in situ* con el CO_2 , directamente sobre la superficie mineral o bien migrar como H_2 acuoso o gas hacia zonas donde la temperatura fuera menor a 250 °C, donde la formación de CH_4 podría ser más eficiente (Figura 18).

La tasa de formación de H_2 por serpentinización, además de depender de la temperatura de reacción, también es sensible al movimiento de convección de la corteza oceánica (Figura 26). Este movimiento de convección recicla el hierro de la corteza, por lo que las zonas de subducción son ricas en hierro oxidado, mientras que las dorsales son ricas en hierro reducido.

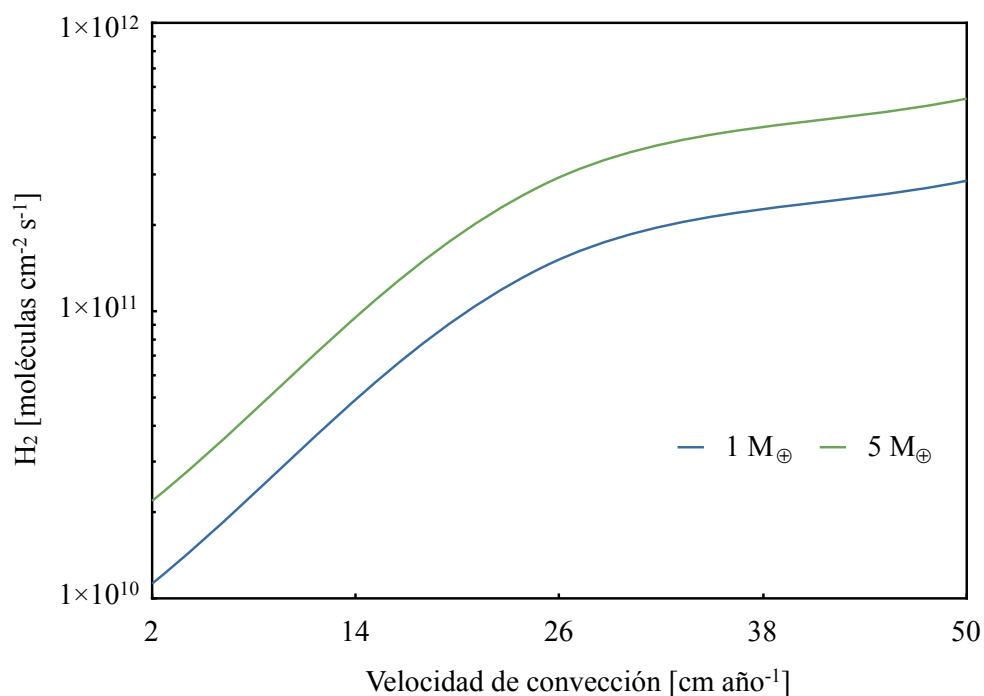


Figura 26. Flujos superficiales de H_2 con diferentes velocidades de convección.

Todos nuestros ensayos fueron hechos suponiendo una velocidad de convección promedio de placas tectónicas de 2 cm año⁻¹, no obstante, mediciones del crecimiento de la corteza terrestre indican que ésta se regenera a tasas que van de <1 cm año⁻¹ hasta ~50 cm año⁻¹ (ej. Demico, 2004; Jackson y Reid, 1983; Loomis y Morgan, 1973 y Macdonald, 2008). Los resultados sugieren que aún a velocidades de convección iguales a 50 cm año⁻¹ la formación de H₂ por serpentización aumenta tan sólo 2.5 veces, en comparación con la producción de H₂ a una velocidad de convección de 2 cm año⁻¹.

Otro factor que afecta la tasa de formación de H₂ es el área superficial entre el mineral y el agua. En el laboratorio, el área superficial puede determinarse por el tamaño de grano de mineral. Estudios experimentales sugieren que el óptimo es de 70 µm (Kelemen y Matter, 2008), no obstante, en el interior de los sistemas hidrotermales es complicado determinar la superficie del mineral en contacto con agua.

La reacción de formación de H₂ en términos generales tiene malos rendimientos, ya que, aunque su constante de equilibrio aumenta con la temperatura, siempre se obtienen constantes < 1 (Figura 18). A temperaturas superiores a las del punto crítico del agua (374 °C), las constantes de equilibrio aumentan notoriamente, lo que sugiere que la reacción de formación de H₂ es más eficiente a esas temperaturas. Por arriba de su punto crítico, el agua se encuentra como vapor y la presión comienza a ser un factor importante en el equilibrio químico. No se encontraron referencias de experimentos relacionados a sistemas hidrotermales o producción de H₂ por serpentización a temperaturas cercanas o superiores al punto crítico del agua, no obstante, en el marco de la química metalúrgica, las reacciones con vapor de agua son bien conocidas por su eficiencia y selectividad de productos, por ejemplo, se sabe que el Fe⁰ bajo un flujo de vapor de agua forma magnetita mediante la reacción $3\text{Fe}^0 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ (Grosvenor *et al.*, 2004). La importancia de este tipo de reacciones que también producen H₂, vía la oxidación de hierro, no han sido evaluadas dentro del contexto de la astrobiología.

El escenario II supone un escenario más realista, donde los reactivos pueden alcanzar sus tasas máximas de formación y el metano es producido en condiciones óptimas mediante una síntesis tipo Fischer–Tropsch. Cabe señalar que las síntesis de Fischer–Tropsch catalizadas por minerales son de utilidad industrial y están bien estudiadas. Sin embargo, las reacciones utilizadas en la industria ocurren empleando flujos de CO₂ (ó CO) e H₂ gas sobre una superficie mineral, mientras que la reacción en ambientes hidrotermales ocurre con especies en estado acuoso y existe poca información sobre este tipo de reacciones (McCollom y Seewald, 2001).

5.3. Escenario III: Dióxido de carbono limitado

El escenario III supone una fuente de CO₂ que sólo es capaz de generar una abundancia promedio de 18.8 moles de CO₂ m⁻³. La razón por la que se analizó este sistema es porque recientemente Oze *et al.* (2012) propusieron que índices de H₂/CH₄ inferiores a 40 indican la presencia de actividad biológica en sistemas hidrotermales. La explicación es que la síntesis de metano por rutas metabólicas es muy eficiente (Oze *et al.*, 2012). Una forma de alcanzar índices de H₂/CH₄ superiores a 40 es limitando la cantidad de CO₂ que reacciona con H₂. Los resultados sugieren que concentraciones de CO₂ menores a 18.8 moles m⁻³ producirían índices H₂/CH₄ mayores a 40. En los sistemas hidrotermales la limitación de CO₂ puede ocurrir cuando los flujos de agua que transportan el CO₂ se mueven demasiado rápido como para permitir que los reactivos reaccionen completamente. Los resultados sugieren que índices H₂/CH₄ menores a 40, incluso similares a los obtenidos en sistemas donde existe una fuente biológica, pueden ser alcanzados si las reacciones ocurren en condiciones de temperatura entre 150 °C y 300 °C.

5.4. Comparación con sistemas hidrotermales

Con la finalidad de comparar la similitud de los resultados con mediciones de sistemas hidrotermales naturales (mostradas en la tabla 15) modificamos la temperatura de reacción de acuerdo a la temperatura medida en diferentes ventilas, los demás parámetros permanecieron constantes y se listan en la tabla 16.

Tabla 15. Mediciones de la composición de fluidos de ventilas con diferentes condiciones (Tivey, 2007)

	Dorsales	Arcos insulares	Rainbow	Lost City
T medida (°C)	≤405	278-334	365	≤91
H ₂ (mol m ⁻³)	5×10 ⁻⁴ -38	0.035-0.5	13	<1-15
CO ₂ (mol m ⁻³)	3.56-39.9	14.4-200	--	--
CH ₄ (mol m ⁻³)	7×10 ⁻³ -2.58	5×10 ⁻³ -6×10 ⁻²	0.13-2.2	1-2

Tabla 16. Parámetros usados por nuestro modelo para reproducir sistemas hidrotermales naturales

Variable	valor
Masa planetaria:	1 M _⊕
Fracción de FeO en la corteza:	0.06
Densidad de la corteza:	3×10 ⁶ g m ⁻³
Tamaño de grano del mineral:	70 μm
FeO disponible para la serpentización:	26.4 moles m ⁻³
Condiciones de reactivos:	<ul style="list-style-type: none"> • El H₂ es calculado a partir de las condiciones de reacción de serpentización. • El CO₂ está limitado a 18.75 moles m⁻³

Los resultados del modelo se encuentran en la tabla 17. El tipo de sistemas hidrotermales que son reproducidos mejor son los de la dorsal meso oceánica. Esta zona se caracteriza por estar formada de corteza fresca donde predominan las rocas máficas, cuya abundancia promedio de hierro fue la usada para todos nuestros cálculos.

Tabla 17. Resultados obtenidos por nuestro modelo

	Dorsales	Arcos insulares	Rainbow	Lost City
T usada (°C)	405	306	365	91
H ₂ (mol m ⁻³)	1.3×10 ⁻²	460	8.1	1×10 ⁻⁷
CO ₂ (mol m ⁻³)	16.1	1.8×10 ⁻⁸	1.9×10 ⁻⁸	18.2
CH ₄ (mol m ⁻³)	2.56	18.8	18.7	0.5

Los fluidos de las ventilas hidrotermales en arcos insulares están caracterizados por contener volátiles provenientes del magma como el CO₂. Los sistemas hidrotermales de este tipo se encuentran principalmente en el margen oeste del Océano Pacífico y están asociados a zonas de subducción (Pearce y Stern, 2006; Martínez *et al.*, 2007) donde la

corteza oceánica está constituida por rocas félsicas, ricas en silicio y aluminio pero pobres en hierro (Le Maitre *et al.*, 2002 y Martínez *et al.*, 2007). Al ser corteza vieja, pobre en hierro, la formación de H₂ por serpentinización en realidad ocurre a una tasa inferior a la pronosticada por el modelo.

El sistema de ventilas hidrotermales conocido por su nombre en inglés como *Rainbow* se localiza al suroeste de las islas Azores sobre la dorsal meso atlántica. Este sistema está situado sobre un sustrato de rocas ultramáficas con una abundancia de hierro más alta que el promedio de las dorsales meso oceánicas (Douville *et al.*, 2002) que le permite al sistema formar más H₂ del que pronostica el modelo.

Lost City es un sistema hidrotermal ubicado en el centro del océano Atlántico, tiene alrededor 30,000 años de edad, por lo que es al menos 100 veces más antiguo que el resto de los sistemas conocidos. Sus ventilas se mantienen por reacciones de serpentinización y sus flujos formados principalmente por H₂ y CH₄, carecen de CO₂. Probablemente su mayor peculiaridad son las aparentemente bajas temperaturas de sus flujos (Kelley *et al.* 2005). El modelo puede imitar un sistema como *Lost City* de dos maneras posibles. La primera es fijando las abundancias iniciales de H₂ y CO₂ a 8 moles m⁻³ y 1.5 moles m⁻³ respectivamente; con esas abundancias iniciales se obtienen flujos con 2 moles H₂ m⁻³, 1.5×10⁻⁹ moles CO₂ m⁻³ y 1.5 moles CH₄ m⁻³ al equilibrio. La otra forma es aumentando la superficie de contacto entre el mineral y el agua; podemos suponer que dada la antigüedad de este sistema, la cantidad de túneles por donde se filtra agua ha aumentado considerablemente debido a los procesos de erosión. Suponer un aumento del doble en la superficie de reacción es suficiente para alcanzar flujos similares a los medidos.

Kasting y Catling (2003) estimaron la producción de CH₄ abiótico global en base a las mediciones de *Lost City*. Sus resultados indican tasas de formación de 10¹² moles año⁻¹, lo que produciría flujos superficiales de ~4×10⁹ moléculas cm⁻² s⁻¹. Según los resultados obtenidos en este trabajo, para alcanzar tasas de producción de ~10¹² moléculas CH₄ año⁻¹,

un planeta como la Tierra tendría que consumir aproximadamente 1.4×10^{13} moles de FeO por año; esto es más FeO del que la Tierra puede reciclar al generar corteza nueva, ya que la Tierra solo regenera 9.1×10^{12} moles por año, por lo que la reacción no sería sustentable por mucho tiempo. En consecuencia flujos como los estimados por Kasting y Catling, (2003) no podrían ser sostenidos en un planeta como la Tierra por largos periodos de tiempo, geológicamente hablando.

5.5. Metano atmosférico

En todos los casos las abundancias de CH₄ atmosférico se incrementaron en proporción a sus flujos superficiales. La formación de radicales OH es mínima y no constituye una vía importante que elimine al CH₄. En todos los casos el CH₄ está bien mezclado en toda la atmósfera. Las atmósferas analizadas inicialmente no contenían oxígeno, no obstante, una vez que se llegaba al equilibrio químico una pequeña fracción de O₂ fue formado por reacciones atmosféricas. El agua fue fotolizada hacia la parte alta de la atmósfera.

Las tasas de mezclado máximas fueron de 2.5×10^{-6} y 4.1×10^{-6} para planetas de 1 y 5 M_⊕ respectivamente; éstas fueron obtenidas a partir de los flujos superficiales máximos del escenario II. Estudios previos de planetas terrestres con atmósferas anóxicas muestran que a partir de tasas de mezclado de 1.7×10^{-5} , el CH₄ es capaz de dar una señal distinguible en el espectro alrededor de 7.7 μm (Segura *et al.*, 2007). Por lo que sería posible que planetas de tipo terrestre, orbitando estrellas similares al Sol, puedan generar suficiente CH₄ para ser detectado remotamente.



Capítulo 6

Conclusiones

Aunque el CH_4 ha sido propuesto como una bioseñal, sería complicado establecer su origen si llegara a ser detectado en la atmósfera de un planeta de tipo terrestre, ya que contrario a lo que se pensaba, grandes cantidades de metano podrían ser fácilmente generadas por reacciones abióticas. Estas reacciones pueden ocurrir en condiciones óptimas, en sistemas hidrotermales ligados a la actividad tectónica, la cual probablemente sea más activa en supertierras con masas mayores a las de nuestro planeta. Generando incluso índices H_2/CH_4 similares a los que se encuentran en la Tierra, en lugares donde el metano es formado por microorganismos.

Basados en la propiedades cinéticas y termodinámicas podemos inferir que en los sistemas hidrotermales la formación de H_2 es más eficiente a mayor profundidad, mientras que la formación de CH_4 puede ocurrir más cerca de la superficie.

El modelo desarrollado puede estimar la formación de CH_4 , junto con las abundancias al equilibrio de CO_2 e H_2 , en planetas de tipo terrestres. El modelo considera parámetros planetarios como la masa y el crecimiento de las dorsales para estimar las tasas de producción globales de CH_4 , CO_2 e H_2 y sus correspondientes flujos superficiales.

El modelo reproduce mejor las abundancias de CH_4 , CO_2 e H_2 de los sistemas hidrotermales en las dorsales meso oceánicas; Sin embargo, con modificaciones mínimas

en los parámetros iniciales, que obedecen a las características particulares de otros ambientes, también puede reproducir flujos en sistemas hidrotermales con diferentes características.

Tomando como base las características promedio de las dorsales meso oceánicas, se estimaron flujos superficiales máximos de CH_4 de 6.8×10^8 y 1.3×10^9 moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ para planetas de 1 y 5 M_{\oplus} respectivamente. Estos flujos fueron obtenidos al simular el proceso de formación de metano en condiciones óptimas, generando H_2 por serpentinización y limitando la abundancia de CO_2 a 50 moles m^{-3} , que corresponde a su abundancia estimada únicamente por descomposición de carbonatos.

Las tasas de mezclado máximas fueron de 2.5×10^{-6} y 4.1×10^{-6} para planetas de 1 y 5 M_{\oplus} respectivamente; éstas fueron obtenidas a partir de los flujos superficiales máximos del escenario II. Con este trabajo se ha demostrado que concentraciones atmosféricas de metano, se pueden producir por serpentinización; entonces, planetas habitables, orbitando estrellas similares al Sol, con atmósferas de $\text{N}_2\text{-CO}_2$, donde se detecten concentraciones más altas que las estimadas aquí, podrían indicar la presencia de vida.

Futuros trabajos podrían analizar la abundancia de metano en planetas de tipo terrestres orbitando otros tipos de estrellas, como las estrellas enanas M, donde se esperaría encontrar abundancias de metano todavía mayores debido a las radiaciones características de ese tipo de estrellas.



Referencias

- Abrevaya, X. C., Paulino-Lima, I. G., Galante, D., Rodrigues, F., Mauas, P. J. D., Corton, E. y Lage, C. (2011). Comparative Survival Analysis of *Deinococcus Radiodurans* and the Haloarchaea *Natrialba Magadii* and *Haloferax Volcanii*, Exposed to Vacuum Ultraviolet Irradiation. *Astrobiology*, 11(10), 1034–1040.
- Allen, M., Delitsky, M., Huntress, W. yung y., Ip, W. H., Schwenn, R., Rosenbauer, H. (1987). Evidence for methane and ammonia in the coma of comet P/Halley. *Astronomy & Astrophysics*, 187(1-2), 502–512.
- Anderson, D. L. (1983). Chemical composition of the mantle. *Journal of Geophysical Research*, 88, B41–B52.
- Angel, J. R. P., Cheng, A. Y. S. y Woolf, N. J. (1986). A space telescope for infrared spectroscopy of Earth-like planets. *Nature*, 322, 341–343.
- Atreya, S., Adams, E., Niemann, H., Demickmontelara, J., Owen, T., Fulchignoni, M., Ferri, F. (2006). Titan's methane cycle. *Planetary and Space Science*, 54(12), 1177–1187.
- Atreya, S. K. (2007). The mystery of methane on Mars y Titan. *Scientific American*, 296(5), 42–51.
- Atreya, S. K., Witasse, O., Chevrier, V. F., Forget, F., Mahaffy, P. R., Buford Price, P., Webster, C. R. (2011). Methane on Mars: Current observations, interpretation, and future plans. *Planetary & Space Science*, 59(2-3), 133–136.
- Atreya, S. K. y Wong, A.-S. (2005). Coupled Clouds and Chemistry of the Giant Planets - A Case for Multiprobes. *Space Science Reviews*, 116(1-2), 121–136.
- Bach, W., Paulick, H., Garrido, C. J., Ildefonse, B., Meurer, W. P. y Humphris, S. E. (2006). Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophysical Research Letters*, 33(13), 4 – 7.
- Baglin, A., Auvergne, M., Barge, P., Buey, J., Catala, C., Michel, E., Weiss, W. (2002). COROT: asteroseismology and planet finding. En B. Battrick, F. Favata, I. W. Roxburgh y D. Galadi (Eds.), *Stellar Structure and Habitable Planet Finding* (485th ed., pp. 17–24).
- Bains, W. (2004). Many chemistries could be used to build living systems. *Astrobiology*, 4(2), 137–167.
- Baluev, R. V. (2012). The impact of red noise in radial velocity planet searches: Only three planets orbiting GJ581. Arxiv preprint 1209.3154, 1–19.

- Bar-Nun, A. y Dimitrov, V. (2006). Methane on Mars: A product of H₂O photolysis in the presence of CO. *International Journal of Solar System Studies*, 181(1), 320–322.
- Barrow, J. D. y Tipler, F. J. (1986). *The anthropic cosmological principle* (p. 706 pp). New York: Oxford Univ. Press.
- Batalha, N. M., Borucki, W. J., Bryson, S. T., Buchhave, L. A., Caldwell, D. A., Christensen-Dalsgaard, J., Ciardi, D. (2011). Kepler's first rocky planet: Kepler-10b. *The Astrophysical Journal*, 729(1), 1–21.
- Beaulieu, J.-P., Bennett, D. P., Fouqué, P., Williams, A., Dominik, M., Jørgensen, U. G., Kubas, D. (2006). Discovery of a cool planet of 5.5 Earth masses through gravitational microlensing. *Nature*, 439(7075), 437–440.
- Benneke, B. y Seager, S. (2012). Atmospheric Retrieval for Super-Earths: Uniquely Constraining the Atmospheric Composition With Transmission Spectroscopy. *The Astrophysical Journal*, 753(2), 100.
- Benner, S. A., Ricardo, A. y Carrigan, M. A. (2004). Is there a common chemical model for life in the universe? *Current opinion in chemical biology*, 8(6), 672–89.
- Bennett, J. O., Donahue, M., Schneider, N. O. y Voit, M. (2009). *Planetary Atmospheres: Earth and the Other Terrestrial Worlds. The Cosmic Perspective* (6th ed., pp. 287–327). Benjamin Cummings.
- Bézar, B. y De Bergh, C. (2007). Composition of the atmosphere of Venus below the clouds. *Journal of Geophysical Research*, 112(E4), 1–10.
- Bézar, B., Romani, P. N., Conrath, B. J. y Maguire, W. C. (1991). Hydrocarbons in Neptune's stratosphere from Voyager infrared observations. *Journal of Geophysical Research*, 96, 18961–18975.
- Binzel, R. P., Gaffey, M. J., Thomas, P. C., Zellner, B. H., Storrs, A. D. y Wells, E. N. (1997). Geologic Mapping of Vesta from 1994 Hubble Space Telescope Image. *Icarus*, 128(1), 95–103.
- Blum, H. F. (1962). *Time's Arrow and Evolution* (2da ed., p. 220 pp). New York: Harper y Bros.
- Bockelée-Morvan, D., Wink, J. E., Despois, D., Bachiller, R., Benford, D. J., Biver, N., Colom, P. (2000). New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Astronomy y Astrophysics*, 353, 1101–1104.
- Bonatti, E., Lawrence, J. R. y Morandi, N. (1984). Serpentinization of oceanic peridotites: temperature dependence of mineralogy and boron content. *Earth and Planetary Science Letters*, 70(1), 88–94.
- Bordé, P., Rouan, D. y Léger, A. (2003). Exoplanet detection capability of the COROT space mission. *Astronomy and Astrophysics*, 405, 1137–1144.
- Borucki, W. J., Koch, D. G., Batalha, N., Bryson, S. T., Caldwell, D. A., Christensen-Dalsgaard, J., Cochran, W. D. (2012). Kepler-22b: A 2.4 Earth-radius Planet in the Habitable Zone of a Sun-like Star. *The Astrophysical Journal*, 745(2), id120.

-
- Borucki, W. J., Koch, D. G., Lissauer, J., Basri, G., Brown, T., Caldwell, D. A., Jenkins, J. M. (2007). KEPLER Mission Status. En C. Afonso, D. Weldrake y T. Henning (Eds.), *Transiting Extrapolar Planets Workshop* (366th ed., p. 309). Astronomical Society of the Pacific Conference Series.
- Bracewell, R. N. (1978). Detecting nonsolar planets by spinning infrared interferometer. *Nature*, 274, 780 – 781.
- Bradley, A. S. y Summons, R. E. (2010). Multiple origins of methane at the Lost City Hydrothermal Field. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(1-2), 34–41.
- Brewer, P. G., Friederich, G., Peltzer, E. T. y Orr, F. M. J. (1999). Direct Experiments on the Ocean Disposal of Fossil Fuel CO₂. *Science*, 284(5416), 943–945.
- Broadfoot, A. L., Kumar, S., Belton, M. J. S. y Mcelroy, M. B. (1974). Mercury's Atmosphere from Mariner 10: Preliminary Results. *Science*, 185(4146), 166–169.
- Broadfoot, A. L., Shemansky, D. E. y Kumar, S. (1976). Mariner 10 - Mercury atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 3(10), 577–580.
- Buffett, B. y Archer, D. (2004). Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 227, 185–199.
- Buford Price, P. (2010). Microbial life in martian ice: A biotic origin of methane on Mars? *Planetary and Space Science*, 58(10), 1199–1206.
- Burgdorf, M, Orton, G., Van Cleve, J., Meadows, V. y Houck, J. (2006). Detection of new hydrocarbons in Uranus' atmosphere by infrared spectroscopy. *International Journal of Solar System Studies*, 184(2), 634–637.
- Burgdorf, Martin, Orton, G. S., Davis, G. R., Sidher, S. D., Feuchtgruber, H., Griffin, M. J. y Swinyard, B. M. (2003). Neptune's far-infrared spectrum from the ISO long-wavelength and short-wavelength spectrometers. *International Journal of Solar System Studies*, 164(1), 244–253.
- Butenhoff, C. L. y Khalil, M. A. K. (2007). Global methane emissions from terrestrial plants. *Environmental science technology*, 41(11), 4032–4037.
- Catala, C., Mangeney, A., Gautier, D., Auvergne, M., Baglin, A., Goupil, M. J., Michel, E. (1995). COROT: A proposal to study stellar convection and internal rotation. En R. K. Ulrich, E. J. Rhodes Jr. y W. Dappen (Eds.), *GONG 1994. Helio and Astroseismology from the Earth and Space* (46th ed., p. 426pp). Astronomical Society of the Pacific Conference Series.
- Catling, D. C. y Claire, M. W. (2005). How Earth's atmosphere evolved to an oxic state: A status report. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(1-2), 1–20.
- Cernicharo, J. y Crovisier, J. (2005). Water in space: The water world of ISO. *Space Science Reviews*, 119(1-4), 29–69.
- Chamberlain, J. W. y Hunten, D. M. (1987). *Theory of Planetary Atmospheres* (p. 330). New York: Academic Press.
- Chambers, J. E. (2004). Planetary accretion in the inner Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 223(3-4), 241–252.
-

- Chandrasekhar, S. (2011). Radiative transfer (p. 416). New York: Dover Publications.
- Chapelle, F. H., O'Neill, K., Bradley, P. M., Methé, B. A., Ciuffo, S. A., Knobel, L. L. y Lovley, D. R. (2002). A hydrogen-based subsurface microbial community dominated by methanogens. *Nature*, 415(6869), 312–315.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet y., Jean-Baptiste, P. y Holm, N. (2002). Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*, 191, 345–359.
- Chyba, C. F. y Hand, K. P. (2005). Astrobiology: The Study of the Living Universe. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 43(1), 31–74.
- Chyba, Christopher F. (1990). Impact delivery and erosion of planetary oceans in the early inner Solar System. *Nature*, 343(6254), 129–133.
- Clark, R. N., Curchin, J. M., Barnes, J. W., Jaumann, R., Soderblom, L., Cruikshank, D. P., Brown, R. H. (2010). Detection and mapping of hydrocarbon deposits on Titan. *Journal of Geophysical Research*, 115(E10005).
- Cleaves, H. J., Aubrey, A. D. y Bada, J. L. (2009). An evaluation of the critical parameters for abiotic peptide synthesis in submarine hydrothermal systems. *Origins of life and evolution of the biosphere the journal of the International Society for the Study of the Origin of Life*, 39(2), 109–126.
- Cloutier, P. A. (2007). Comparative planetology: History of water in the inner solar system. *The Leading Edge*, 26(10), 1308.
- Cockell, C. S., Léger, A., Fridlund, M., Herbst, T. M., Kaltenegger, L., Absil, O., Beichman, C. (2009). Darwin--a mission to detect and search for life on extrasolar planets. *Astrobiology*, 9(1), 1–22.
- Condie, K. C. (1997). Plate tectonics and crustal evolution (p. 282 pp). Boston. Butterworth-Heinemann.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G. y Murillo, C. A. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry* (p. 1376). Wiley.
- Courtin, R., Gautier, D., Marten, A., Bezard, B. y Hanel, R. (1984). The composition of Saturn's atmosphere at northern temperate latitudes from Voyager IRIS spectra: NH₃, PH₃, C₂H₂, C₂H₆, CH₃D, CH₄, and the Saturnian D/H isotopic ratio. *Astrophysical Journal*, 287, 899–916.
- Crovisier, J., Colom, P., Biver, N., Despois, D. y Lis, D. C. (2004). The composition of ices in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) from radio spectroscopy. *Astronomy*, 418(3), 1141–1157.
- Cruikshank, D. P., Apt, J., Brown, R. H. y Pilcher, C. B. (1982). Methane on Triton - Physical state and distribution. *Bulletin of the American Astronomical Society*, 17, 765.
- Cruikshank, Dale P, Roush, T. L., Owen, T. C., Geballe, T. R., De Bergh, C., Schmitt, B., Brown, R. H. (1993). Ices on the surface of Triton. *Science*, 261, 742–745.
- Cruz-Garriz, D., Chamizo, J. A. y Garriz, A. (1986). Estructura atómica. Un enfoque químico (p. 820). Mexico, D. F.: Fondo Educativo Interamericano.

-
- D'Hendecourt, L. B., Allamandola, L. J. y Greenberg, J. M. (1985). Time dependent chemistry in dense molecular clouds. I - Grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy. *Astronomy and Astrophysics*, 152, 130–150.
- Davis, B. H. y Ocelli, M. L. (2006). Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis. (B. H. Davis y M. L. Ocelli, Eds.) (p. 430). Elsevier.
- Delsemme, A. H. (2001). An Argument for the Cometary Origin of the Biosphere. *American Scientist*, 89, 432.
- Demico, R. V. (2004). Modeling seafloor-spreading rates through time. *Society*, 1(6), 485–488.
- Deming, D., Seager, S., Winn, J., Clampin, M., Lindler, D., Greene, T., Charbonneau, D. (2009). Discovery and Characterization of Transiting SuperEarths Using an All-Sky Transit Survey and Follow-up by the James Webb Space Telescope. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 121(883), 952–967.
- Des Marais, D. J., Harwit, M. O., Jucks, K. W., Kasting, J. F., Lin, D. N. C., Lunine, J. I., Schneider, J. (2002). Remote sensing of planetary properties and biosignatures on extrasolar terrestrial planets. *Astrobiology*, 2(2), 153–181.
- Des Marais, D. J. y Walter, M. R. (1999). Astrobiology: Exploring the origins, evolution and distribution of life in the universe. *Annual Reviews of Ecology and Systematics*, 30, 397 - 420.
- Dick, H. J. B., Lin, J. y Schouten, H. (2003). An ultraslow-spreading class of ocean ridge. *Nature*, 426(6965), 405–412.
- Donahue, T. M. y Hodges, R. R. (1993). Venus methane and water. *Geophysical Research Letters*, 20(7), 591–594.
- Doute, S. (1999). Evidence for Methane Segregation at the Surface of Pluto. *International Journal of Solar System Studies*, 142(2), 421–444.
- Douville, E., Charlou, J. L., Oelkers, E. H., Bienvenu, P., Jove Colon, C. F., Donval, J. P., Fouquet y. (2002). The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 184(1-2), 37–48.
- Doyle, L. R., Carter, J. A., Fabrycky, D. C., Slawson, R. W., Howell, S. B., Winn, J. N., Orosz, J. A. (2011). Kepler-16: A Transiting Circumbinary Planet. *Science*, 33(6049), 1602–1615.
- Dressing, C. D., Spiegel, D. S., Scharf, C. A., Menou, K. y Raymond, S. N. (2010). Habitable Climates: The Influence of Eccentricity. *The Astrophysical Journal*, 721(2), 1295–1307.
- Dvorak, R. (2008). *Extrasolar Planets: Formation, Detection and Dynamics* (p. 305). Wiley-VCH.
- Evans, B. W. (2004). The Serpentine Multisystem Revisited: Chrysotile Is Metastable. *International Geology Review*, 46(6), 479–506.
- Fiebig, J., Woodland, A., Spangenberg, J. y Oschmann, W. (2007). Natural evidence for rapid abiogenic hydrothermal generation of CH₄. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(12), 3028–3039.
-

- Fink, U., Smith, B. A., Johnson, J. R., Reitsema, H. J., Benner, D. C. y Westphal, J. A. (1980). Detection of a CH₄ atmosphere on Pluto. *Icarus*, 44, 62–71.
- Fink, Uwe y Disanti, M. A. (1988). The separate spectra of Pluto and its satellite Charon. *The Astrophysical Journal*, 95, 229–236.
- Fischer, T. P. (2008). Fluxes of volatiles (H₂O, CO₂, N₂, Cl, F) from arc volcanoes. *Geochemical Journal*, 42, 21–38.
- Fonti, S. y Marzo, G. A. (2010). Mapping the methane on Mars. *Astronomy & Astrophysics*, 512(Compendex), A51.
- Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N. y Giuranna, M. (2004). Detection of methane in the atmosphere of Mars. *Science*, 306(5702), 1758–1761.
- Fressin, F., Torres, G., Charbonneau, D., Bryson, S. T., Christiansen, J., Dressing, C. D., Jenkins, J. M. (2013). The false positive rate of Kepler and the occurrence of planets. arXiv:1301.0842, 1 – 24.
- Fressin, Francois, Torres, G., Rowe, J. F., Charbonneau, D., Rogers, L. a, Ballard, S., Batalha, N. M. (2012). Two Earth-sized planets orbiting Kepler-20. *Nature*, 482(7384), 195–8.
- Früh-Green, G. L., Connolly, J. A. D., Plas, A., Kelley, D. S. y B., G. (2004). Serpentinization of oceanic peridotites: implications for geochemical cycles and biological activity. En W. S. D. Wilcock (Ed.), *The subsurface biosphere at Mid-Ocean-Ridges* (pp. 119–136). *Geophysical Monograph Series*.
- Fu, Q. y Liou, K. N. (1992). On the correlated k-distribution Method for radiative transfer in NonHomogeneous atmospheres. *Journal of atmospheric science*, 49(22), 2139–2156.
- Fukuzaki, S., Nishio, N. y Nagai, S. (1990). Kinetics of the methanogenic fermentation of acetate. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(10), 3158–3163.
- Galperin, M. Y. (2007). Genomics against flatulence. *Environmental Microbiology*, 9(8), 1869–1877.
- García, J. L., Patel, B. K. y Ollivier, B. (2000). Taxonomic, phylogenetic, and ecological diversity of methanogenic Archaea. *Anaerobe*, 6(4), 205–226.
- Gardner, J. P., Mather, J. C., Rene, C., Matthew, D., Hammel, H. B., Hutchings, J. B., Simon, J. (2006). The James Webb Space Telescope. *Space Science Reviews*, 126(4), 485–606.
- Gazeau, M. C., Cottin, H., Vuitton, V., Smith, N. y Raulin, F. (2000). Experimental and theoretical photochemistry: application to the cometary environment and Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science*, 48(5), 437–445.
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Boogert, A. C. A. y Tielens, A. G. G. M. (2004). Interstellar Ice: The Infrared Space Observatory Legacy. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 151(1), 35–73.
- Grosvenor, A. P., Kobe, B. A. y McIntyre, N. S. (2004). Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASESTM. *Surface Science*, 572(2-3), 217–227.

-
- Haase, K. M., Petersen, S., Koschinsky, A., Seifert, R., Devey, C. W., Keir, R., Lackschewitz, K. S. (2009). Fluid compositions and mineralogy of precipitates from Mid Atlantic Ridge hydrothermal vents at 4°48'S. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8, Q11002.
- Haldane, J. B. S. (1954). The Origins of Life. *New Biology*, 16, 12–27.
- Haqq-Misra, J. D., Domagal-Goldman, S. D., Kasting, P. J. y Kasting, J. F. (2008). A Revised, Hazy Methane Greenhouse for the Archean Earth. *Astrobiology*, 8(6), 1127–1137.
- Harrington, J. D., Mewhinney, M., Clavin, W., Diller, G., Brown, R. y Rein, M. (2009). Kepler: NASA's First Mission Capable of Finding Earth-Size Planets (p. 32).
- Hart, M. H. (1978). The evolution of the atmosphere of the earth. *Icarus*, 33, 29–39.
- Henning, T. y Salama, F. (1998). Carbon in the Universe. *Science*, 282, 2204.
- Hirschmann, M. M. y Dasgupta, R. (2009). The H/C ratios of Earth's near surface and deep reservoirs, and the consequences for deep Earth volatile cycles. *Chemical Geology*, 262, 4–16.
- Hoffman, J. H., Hodges, R. R., McElroy, M. B., Donahue, T. M. y Kolpin, M. (1979). Venus lower atmospheric composition - Preliminary results from Pioneer Venus. *Science*, 203(4382), 800–802.
- Holland, H. D. (1962). The evolution of the earth's atmosphere. En A. G. Buddington, E. J. Engle, H. L. James y B. F. Leonard (Eds.), *Petrologic studies* (pp. 447–477). Boulder: Geological Society of America.
- Holser, W. T., Schidlowski, M., Mackenzie, F. T. y Maynard, J. B. (1988). Geochemical cycles of carbon and sulfur. En C. B. Gregor, R. M. Garrels, F. T. Mackenzie y J. B. Maynard (Eds.), *Chemical Cycles in the Evolution of the Earth* (p. 105). New York: Wiley.
- Houghton, J. T., Meira Filho, L. G., Callander, B. A., Harris, N., Kattenberg, A. y Maskell, K. E. (1996). *Climate Change 1995*. (J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, J. Bruce, H. Lee, B. A. Callandar, E. Haites, N. Harris, et al., Eds.) Change (p. 339). Cambridge University Press.
- Houweling, S., Röckmann, T., Aben, I., Keppler, F., Krol, M., Meirink, J. F., Dlugokencky, E. J. (2006). Atmospheric constraints on global emissions of methane from plants. *Geophysical Research Letters*, 33, L15821.
- Huang, S. S. (1959). Occurrence of life in the universe. *American Scientist*, 47(3), 397–402.
- Huebner, W. F. (1985). The photochemistry of comets. *The photochemistry of atmospheres: Earth, the other planets, and comets* (pp. 437–481). Academic Press.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A. y Keiter, R. L. (1997). *Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad* (p. 771). Oxford University Press.
- Hunten, D. M., Shemansky, D. E. y Morgan, T. H. (1988). The atmosphere of Mercury. En F. Vilas, C. R. Chapman y M. S. Matthews (Eds.), *Mercury* (pp. 562–612). Tucson, AZ: University of Arizona Press.
- Hyndman, R. D. y Peacock, S. M. (2003). Serpentinization of the forearc mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 212(3–4), 417–432.
-

- Ingersoll, A. P., Porco, C. C., West, R. A., Mitchell, C. y Turtle, E. P. (2006). Cassini Imaging of the Enceladus Plumes: Measurements and Models. AGU Fall Meeting Abstracts, B4.
- Jackson, H. R. y Reid, I. (1983). Oceanic magnetic anomaly amplitudes: variation with sea-floor spreading rate and possible implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 63(3), 368–378.
- Jakosky, B. M., Neelson, K. H., Bakermans, C., Ley, R. E. y Mellon, M. T. (2003). Subfreezing activity of microorganisms and the potential habitability of Mars' polar regions. *Astrobiology*, 3(2), 343–350.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H. y Helgeson, H. C. (1992). SUPCRT92: A software package for calculating the standar molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar, and 0 to 1000 °C. *Computer & Geosciences*, 18(7), 899–947.
- Jones, L. C., Rosenbauer, R., Goldsmith, J. I. y Oze, C. (2010). Carbonate control of H₂ and CH₄ production in serpentinization systems at elevated P-Ts. *Geophysical Research Letters*, 37(14), 1–6.
- Joshi, M. M., Haberle, R. M. y Reynolds, R. T. (1997). Simulations of the Atmospheres of Synchronously Rotating Terrestrial Planets Orbiting M Dwarfs: Conditions for Atmospheric Collapse and the Implications for Habitability. *Icarus*, 129(2), 450–465.
- Kaltenegger, L., Selsis, F., Fridlund, M., Lammer, H., Beichman, C., Danchi, W., Eiroa, C. (2010). Deciphering Spectral Fingerprints of Habitable Exoplanets. *Astrobiology*, 10(1), 89–102.
- Kaltenegger, L., Traub, W., Jucks, K. (2007). Spectral Evolution of an Earth-Like Planet. *The Astrophysical Journal*. 658, 598-616.
- Kass, D. M. y Yung y. L. (1995). Loss of atmosphere from Mars due to Solar Wind-Induced Sputtering. *Science*, 268(697-699).
- Kasting, J F, Pollack, J. B. y Crisp, D. (1984). Effects of high CO₂ levels on surface temperature and atmospheric oxidation state of the early Earth. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1(4), 403–428.
- Kasting, J. F. (1988). Runaway and moist greenhouse atmospheres and the evolution of earth and Venus. *Icarus*, 74, 472–494.
- Kasting, J. F. (1989). Long-term stability of the earth's climate. *Global and Planetary Change*, 1, 83–95.
- Kasting, J. F. y Brown, L. L. (1998). Setting the stage: The early atmosphere as a source of biogenic compounds. En A. Brack (Ed.), *The Molecular Origins of Life: Assembling the Pieces of the Puzzle* (pp. 35–56). Cambridge University Press.
- Kasting, J. F. y Catling, D. (2003). Evolution of a Habitable Planet. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 41(1), 429–463.
- Kasting, J. F., Whitmire, D. P. y Reynolds, R. T. (1993). Habitable Zones around Main Sequence Stars. *Icarus*, 101(1), 108–128.

-
- Kasting, J. F., Whittet, D. C. y Sheldon, W. R. (1997). Ultraviolet radiation from F and K stars and implications for planetary habitability. *Origin of life and Evolution of the Biosphere*, 27(4), 413–420.
- Kasting, James F. (1991). CO₂ condensation and the climate of early Mars. *International Journal of Solar System Studies*, 94(1), 1–13.
- Kasting, James F y Siefert, J. L. (2002). Life and the evolution of Earth's atmosphere. *Science*, 296(5570), 1066–8.
- Kasting, James F. (1993). Earth's early atmosphere. *Science*, 259(5097), 920–926.
- Kasting, James F. (1997). Habitable Zones around Low Mass Stars and the Search For Extraterrestrial Life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 27(1/3), 291–3107.
- Kasting, James F. y Ackerman, P. (1986). Climatic consequences of very high carbon dioxide levels in the Earth's early atmosphere. *Science*, 234(4782), 1383–1385.
- Kawahata, H. y Scott, S. D. (1990). Strontium isotopes and water:rock interaction of the Agropia "B" stockwork deposit in the Troodos ophiolite, Cyprus: a fossil seafloor ore body. *Geochemical Journal*, 24, 349–356.
- Kawakita, H., Watanabe, J., Kinoshita, D., Ishiguro, M. y Nakamura, R. (2003). Saturated Hydrocarbons in Comet 153P/Ikeya-Zhang: Ethane, Methane, and Monodeuterio-Methane. *The Astrophysical Journal*, 590(1), 573–578.
- Kelemen, P. B. y Matter, J. (2008). In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(45), 17295–17300.
- Kelley, D. S., Karson, J. A., Früh-Green, G. L., Yoerger, D. R., Shank, T. M., Butterfield, D. A., Hayes, J. M. (2005). A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field. *Science*, 307(5714), 1428–1434.
- Keppler, F., Hamilton, J. T. G., Brass, M. y Röckmann, T. (2006). Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions. *Nature*, 439(7073), 187–191.
- Khalil, M A K y Rasmussen, R. A. (1983). Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane. *Journal of Geophysical Research*, 88(C9), 5131–5144.
- Khalil, M Aslam Khan, Butenhoff, C. L. y Rasmussen, R. A. (2007). Atmospheric methane: trends and cycles of sources and sinks. *Environmental science technology*, 41(7), 2131–2137.
- Kharecha, P., Kasting, J. y Siefert, J. (2005). A coupled atmosphere-ecosystem model of the early Archean Earth. *Geobiology*, 3(2), 53–76.
- Khurana, K. K., Kivelson, M. G., Stevenson, D. J., Schubert, G., Russell, C. T., Walker, R. J. y Polansky, C. (1998). Induced magnetic fields as evidence for subsurface oceans in Europa and Callisto. *Nature*, 395, 777–780.
- Kivelson, M. G., Khurana, K. K., Russell, C. T., Volwerk, M., Walker, R. J. y Zimmer, C. (2000). Galileo Magnetometer Measurements: A Stronger Case for a Subsurface Ocean at Europa. *Science*, 289, 1340–1343.
-

- Klein, C. y Hurlbut Jr., C. S. (1985). *Manual of Mineralogy*. (D. D. James, Ed.) (21st ed., p. 681). New York: John Wiley & Sons.
- Koch, D. G., Borucki, W. J., Basri, G., Batalha, N. M., Timothy, M., Caldwell, D., Christensendalsgaard, J. (2010). Kepler Mission Design, Realized Photometric Performance, and Early Science. *The Astrophysical Journal Letters*, 73(2), L79–L86.
- Koeppen, W. C. y Hamilton, V. E. (2008). Global distribution, composition, and abundance of olivine on the surface of Mars from thermal infrared data. *Journal of Geophysical Research*, 113(E5), 1–23.
- Kopparapu, R., Ramirez, R., Kasting, J. F., Robinson, T. D., Mahadevan, S., Terrien, R. C., Domagal-Goldman, S. (2013). Habitable Zones Around Main-Sequence Stars: New Estimates. eprint arXiv:1301.6674, 1–41.
- Koshland Jr., D. E. (2002). The seven pillars of life. *Science*, 295(22), 2215–2216.
- Krasnopolsky, V. A. (2007). Comment on “Methane on Mars: A product of H₂O photolysis in the presence of CO” by A. Bar-Nun and V. Dimitrov. *International Journal of Solar System Studies*, 188(2), 540–542.
- Krasnopolsky, V. A., Bjoraker, G. L., Mumma, M. J. y Jennings, D. E. (1997). High-resolution spectroscopy of Mars at 3.7 and 8 μ m: A sensitive search for H₂O₂, H₂CO, HCl, and CH₄, and detection of HDO. *Journal of Geophysical Research*, 102(E3), 6525–6534.
- Krasnopolsky, V. A., Pierre, J. y Owen, T. C. (2004). Detection of methane in the martian atmosphere : evidence for life ? *Icarus*, 172, 537–547.
- Kumar, S. (1976). Mercury’s atmosphere - A perspective after Mariner 10. *International Journal of Solar System Studies*, 28(4), 579–591.
- Kvenvolden, K. A. (1993). Gas hydrates—geological perspective and global change. *Reviews of Geophysics*, 31(2), 173–187.
- Lacis, A. A., Wang, W. C. y Hansen, J. E. (1979). Correlated k-distribution method for radiative transfer in climate models: Application to effect of cirrus clouds on climate (pp. 309–314). NASA Technical Reports Server. id 19790012513.
- Lacy, J. H., Carr, J. S., Evans, N. J., Baas, F., Achtermann, J. M. y Arens, J. F. (1991). Discovery of interstellar methane - Observations of gaseous and solid CH₄ absorption toward young stars in molecular clouds. *The Astrophysical Journal*, 376, 556–560.
- Lammer, H., Bredehöft, J. H., Coustenis, A., Khodachenko, M. L., Kaltenecker, L., Grasset, O., Prieur, D. (2009). What makes a planet habitable? *The Astronomy and Astrophysics Review*, 17(2), 181–249.
- Laskar, J., Joutel, F. y Robutel, P. (1993). Stabilization of the earth’s obliquity by the moon. *Nature*, 361(6413), 615–617.
- Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M. J., Bonin, B. y Bateman, P. (2002). *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms* (2nd ed., p. 252). Cambridge University Press.

-
- Léger, A., Rouan, D., Schneider, J., Barge, P., Fridlund, M., Samuel, B., Ollivier, M. (2009). Transiting exoplanets from the CoRoT space mission. VIII. CoRoT-7b: the first super-Earth with measured radius. *Astronomy and Astrophysics*, 506, 287–302.
- Lellouch, E., Sicardy, B., De Bergh, C., Käufl, H. U., Kassi, S. y Campargue, A. (2009). Pluto's lower atmosphere structure and methane abundance from high-resolution spectroscopy and stellar occultations. *Astronomy & Astrophysics*, 2007(3), 9.
- Levine, J. S., Rinsland, C. P. y Tennille, G. M. (1985). The photochemistry of methane and carbon monoxide in the troposphere in 1950 and 1985. *Nature*, 318, 254–257.
- Lewis, J. S. y Kreimendahl, F. A. (1980). Oxidation state of the atmosphere and crust of Venus from Pioneer Venus results. *International Journal of Solar System Studies*, 42(3), 330–337.
- Loomis, T. P. y Morgan, W. J. (1973). Sea-floor spreading rate changes in the South Atlantic. *Marine Geophysical Research*, 2(1), 3–9.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M. (2008). Orbital and millennial-scale features of atmospheric methane over the past 800,000 years. *Nature*, 453, 383–386.
- Lovelock, J. E. (1965). A physical basis for life detection experiments. *Nature*, 207(997), 568–70.
- Lucey, P. G., Hawke, B. R. y Horton, K. (1991). The distribution of olivine in the crater Copernicus. *Geophysical Research Letters*, 18(11), 2133–2136.
- Lunine, J. I. (1984). Atmospheres of Uranus and Neptune. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 31, 217–263.
- Lunine, J. I. y Atreya, S. K. (2008). The methane cycle on Titan. *Nature Geoscience*, 1(3), 159–164.
- Lupton, J., Butterfield, D., Lilley, M., Evans, L., Nakamura, K., Chadwick, W., Resing, J. (2006). Submarine venting of liquid carbon dioxide on a Mariana Arc volcano. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(8), 1–20.
- Lupton, J., Lilley, M., Butterfield, D., Evans, L., Embley, R., Massoth, G., Christenson, B. (2008). Venting of a separate CO₂-rich gas phase from submarine arc volcanoes: Examples from the Mariana and Tonga-Kermadec arcs. *Journal of Geophysical Research*, 113(B8), 1–21.
- Lyons, J. R., Manning, C. y Nimmo, F. (2005). Formation of methane on Mars by fluid-rock interaction in the crust. *Geophysical Research Letters*, 32(13), 2–5.
- Macdonald, K. C. (2008). Mid-ocean ridge tectonics, volcanism and geomorphology. En J. Steele, S. Thorpe y K. Turekian (Eds.), *Encyclopedia of Ocean Sciences* (2da ed., pp. 1798–1813). Elsevier Ltd.
- Manabe, S. y Wetherald, R. T. (1967). Thermal Equilibrium of the Atmosphere with a Given Distribution of Relative Humidity. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 24(3), 241–259.
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T. y Harfouche, M. (2011). Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300 °C/300bar. *Earth and Planetary Science Letters*, 303(3-4), 281–290.
-

- Marcy, G. W. y Butler, R. P. A. (1996). A planet orbiting 47 Ursae Majoris 1. *Observatory*, 464, L153–L156.
- Martin, B. y Fyfe, W. S. (1970). Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology*, 6, 185–202.
- Martínez, F., Okino, K., Ohara y., Reysenbush, A.-L. y Goffredi, S. K. (2007). Back-arc Basins. *Oceanography*, 20(1), 116–127.
- Marty, B. y Tolstikhin, I. N. (1998). CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. *Chemical Geology*, 145(3–4), 233–248.
- Mayor, M. y Queloz, D. (1995). A Jupiter-mass companion to a solar-type star. *Nature*, 378(6555), 355–359.
- Mazur, P. (1980). Limits to life at low temperatures and at reduced water contents and water activities. *Origins of life*, 10(2), 137–159.
- McCollom, T. M. (1999). Methanogenesis as a potential source of chemical energy for primary biomass production by autotrophic organisms in hydrothermal systems on Europa. *Journal of Geophysical Research*, 104(E12), 30729.
- McCollom, T. M. y Bach, W. (2009). Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(3), 856–875.
- McCollom, T. M. y Seewald, J. S. (2001). A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21), 3769–3778.
- McElroy, M. B. y Donahue, T. M. (1972). Stability of the martian atmosphere. *Science*, 177(4053), 986–988.
- Mckay, C. P. y Smith, H. D. (2005). Possibilities for methanogenic life in liquid methane on the surface of Titan. *International Journal of Solar System Studies*, 178(1), 274–276.
- Meador, W. E. y Weaver, W. R. (1980). Two-stream approximations to radiative transfer in planetary atmospheres - A unified description of existing methods and a new improvement. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 37(3), 630–643.
- Meadows, V. (2005). Modelling the Diversity of Extrasolar Terrestrial Planets. En C. Aime y F. Vakili (Eds.), *Direct Imaging of Exoplanets: Science & Techniques*. Proceedings of the IAU Colloquium No. 200 (pp. 25–34). Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Meadows, V. S., Orton, G., Line, M., Liang, M. C. yung y. L., Van Cleve, J. y Burgdorf, M. J. (2008). First Spitzer observations of Neptune: Detection of new hydrocarbons. *Icarus*, 197(2), 585–589.
- Mellon, M. T. y Phillips, R. J. (2001). Recent gullies on Mars and the source of liquid water. *Journal of Geophysical Research*, 106(E10), 23165–23179.
- Menez, B., Pasini, V. y Brunelli, D. (2012). Life in the hydrated suboceanic mantle. *Nature Geoscience*, Published .

-
- Mével, C. (2003). Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience*, 335(10), 825–852.
- Miller-Ricci, E., Seager, S. y Sasselov, D. (2009). The Atmospheric Signatures of Super-Earths: How To Distinguish Between Hydrogen-Rich and Hydrogen-Poor Atmospheres. *The Astrophysical Journal*, 690(2), 1056–1067.
- Morbidelli, A., Chambers, J., Lunine, J. I., Petit, J. M., Robert, F., Valsecchi, G. B. y Cyr, K. E. (2000). Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteoritics & Planetary Science*, 35(6), 1309–1320.
- Morse, J. W., Arvidson, R. S. y Lüttge, A. (2007). Calcium carbonate formation and dissolution. *Chemical reviews*, 107(2), 342–81.
- Moses, J. I., Bézard, B., Lellouch, E., Gladstone, G. R., Feuchtgruber, H. y Allen, M. (2000). Photochemistry of Saturn's Atmosphere. I. Hydrocarbon Chemistry and Comparisons with ISO Observations. *Icarus*, 143, 244–298.
- Mottl, M. J. y Wheat, C. G. (1994). Hydrothermal circulation through mid-ocean ridge flanks: Fluxes of heat and magnesium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 25(10), 2225–2237.
- Mousis, O., Gautier, D. y Bockelée-Morvan, D. (2002). An Evolutionary Turbulent Model of Saturn's Subnebula: Implications for the Origin of the Atmosphere of Titan. *Icarus*, 156(1), 162–175.
- Müller, R. D., Sdrolias, M., Gaina, C. y Roest, W. R. (2008). Age, spreading rates, and spreading asymmetry of the world's ocean crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9(4), 1–19.
- Mumma, M J, DiSanti, M. A., Dello Russo, N., Fomenkova, M., Magee-Sauer, K., Kaminski, C. D. y Xie, D. X. (1996). Detection of abundant ethane and methane, along with carbon monoxide and water, in comet C/1996 B2 Hyakutake: evidence for interstellar origin. *Science*, 272(5266), 1310–1314.
- Mumma, Michael J, Villanueva, G. L., Novak, R. E., Hewagama, T., Bonev, B. P., Disanti, M. A., Mandell, A. M. (2009). Strong release of methane on Mars in northern summer 2003. *Science*, 323(5917), 1041–1045.
- Nelson, K. E., Levy, M. y Miller, S. L. (2000). Peptide nucleic acids rather than RNA may have been the first genetic molecule. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(8), 3868–3871.
- Niemann, H. B., Atreya, S. K., Bauer, S. J., Carignan, G. R., Demick, J. E., Frost, R. L., Gautier, D. (2005). The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature*, 438(7069), 779–784.
- Nna-Mvondo, D., Navarro-González, R., Raulin, F. y Coll, P. (2005). Nitrogen fixation by corona discharge on the early precambrian Earth. *Origins of life and evolution of the biosphere the journal of the International Society for the Study of the Origin of Life*, 35(5), 401–409.
- Onstott, T. C., McGown, D., Kessler, J., Lollar, B. S., Lehmann, K. K. y Clifford, S. M. (2006). Martian CH₄: Sources, Flux, and Detection. *Astrobiology*, 6(2), 377–395.
- Orgel, L. (2000). A Simpler Nucleic Acid. *Science*, 290 (5495), 1306–1307.
-

- Owen, T. (1980). The search for early forms of life in other planetary systems—future possibilities afforded by spectroscopic techniques. En M. D. Papagiannis y R. Dordrecht (Eds.), *Strategies for Search for Life in the Universe* (pp. 177–188). The Netherlands.
- Owen, T. C., Roush, T. L., Cruikshank, D. P., Elliot, J. L. young, L. A., De Bergh, C., Schmitt, B. (1993). Surface ices and the atmospheric composition of pluto. *Science*, 261(5122), 745–748.
- Owen, T. y Cess, R. D. (1975). Methane absorption in the visible spectra of the outer planets and Titan. *The Astrophysical Journal*, 197(1, Pt. 2), L37–L40.
- Oyama, V., Carle, G. C. y Woeller, F. (1980). Corrections in the pioneer venus sounder probe gas chromatographic analysis of the lower venus atmosphere. *Science*, 208(4442), 399–401.
- Oyama, V., Carle, G. C., Woeller, F., Pollack, J. B., Reynolds, R. T. y Craig, R. A. (1980). Pioneer Venus gas chromatography of the lower atmosphere of Venus. *Journal of Geophysical Research*, 85(80), 7891–7902.
- Oze, C., Jones, L. C., Goldsmith, J. I. y Rosenbauer, R. J. (2012). Differentiating biotic from abiotic methane genesis in hydrothermally active planetary surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(25), 9750–4.
- Oze, C. y Sharma, M. (2005). Have olivine, will gas: Serpentinization and the abiogenic production of methane on Mars. *Geophysical Research Letters*, 32(10), 10–13.
- Pace, N. R. (2001). The universal nature of biochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 98(3), 805–808.
- Pavlov, A. A. y Kasting, J. F. (2002). Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: Strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*, 2, 27–41.
- Pavlov, Alexander A., Hurtgen, M. T., Kasting, J. F. y Arthur, M. A. (2003). Methane-rich Proterozoic atmosphere? *Geology*, 31(1), 87.
- Pavlov, Alexander A., Kasting, J. F., Brown, L. L., Rages, K. A. y Freedman, R. (2000). Greenhouse warming by methane in the atmosphere of early Earth. *Journal of Geophysical Research*, 105(E5), 11981–11990.
- Pearce, J. A. y Stern, R. J. (2006). Origin of Back-Arc Basin Magmas : Trace Element and Isotope Perspectives. En D. M. Christie, C. R. Fisher, S.-M. Lee y S. Givens (Eds.), *Back-Arc Spreading Systems: Geological, Biological, Chemical, and Physical Interactions* (pp. 63–86). Washington D. C.: AGU monograph 166.
- Poldervaart, A. (1995). Chemistry of the earth's crust. *Geological Society of America (Special Paper)*, 62, 119–144.
- Pollack, J. B., Hubickij, O., Bodenheimer, P., Lissauer, J. J., Podolak, M. y Greenzweig y. (1996). Formation of the Giant Planets by Concurrent Accretion of Solids and Gas. *Icarus*, 124(1), 62–85.
- Poole, J. H. J. (1951). The evolution of the Earth's atmosphere. *Scientific Proceedings of the Royal Dublin Academy*, 25, 201–224.

-
- Porco, C., Weiss, J., Thomas, P., Richardson, D. y Spitale, J. (2006). Accretionary Origins for Saturn's Small Satellites: Sizes, Shapes, and Numerical Simulations of Growth. AGU Fall Meeting Abstracts, A1.
- Porto-de Mello, G., Fernández-del Peloso, E. y Ghezzi, L. (2006). Astrobiologically interesting stars within 10 parsecs of the Sun. *Astrobiology*, 6(2), 308–331.
- Potter, A. y Morgan, T. (1985). Discovery of sodium in the atmosphere of Mercury. *Science*, 229(4714), 651–653.
- Price, P. B. (2000). A habitat for psychrophiles in deep Antarctic ice. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97(3), 1247–51.
- Prinn, R. G. y Fegley, B. J. (1989). Solar nebula chemistry: origins of planetary, satellite and cometary volatiles. En S. K. Atreya, J. B. Pollack y M. S. Matthews (Eds.), *Origin and evolution of planetary and satellite atmospheres* (pp. 78–136). Tucson, AZ: University of Arizona Press.
- Proskurowski, G., Lilley, M. D., Kelley, D. S. y Olson, E. J. (2006). Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chemical Geology*, 229, 331–343.
- Rampelotto, P. H. (2010). The Search for Life on Other Planets: Sulfur-Based, Silicon-Based, Ammonia-Based Life. *Journal of Cosmology*, 5, 818–827.
- Raulin, F. (2008). Astrobiology and habitability of Titan. *Space Science Reviews*, 135, 37–48.
- Raymond, S. N., Mandell, A. M. y Sigurdsson, S. (2006). Exotic Earths: Forming Habitable Worlds with Giant Planet Migration. *Science*, 313, 1413–1416.
- Rigby, M., Prinn, R. G., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., Langenfelds, R. L., Huang, J., Cunnold, D. M. (2008). Renewed growth of atmospheric methane. *Geophysical Research Letters*, 35(22), L22805.
- Rigopoulos, I., Tsikouras, B., Pomonis, P. y Hatzipanagiotou, K. (2011). Microcracks in ultrabasic rocks under uniaxial compressive stress. *Engineering Geology*, 117(1-2), 104–113.
- Rivkina, E. M., Friedmann, E. I., McKay, C. P. y Gilichinsky, D. A. (2000). Metabolic Activity of Permafrost Bacteria below the Freezing Point. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(8), 3230–3233.
- Roe, H. G. (2012). Titan's Methane Weather. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40(1), 355–382.
- Rofer-DePoorter, C. K. (1981). A comprehensive mechanism for the Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Reviews*, 81(5), 447–474.
- Rohrer, F. y Berresheim, H. (2006). Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation. *Nature*, 442(7099), 184–187.
- Rouan, D., Baglin, A., Barge, P., Bordé, P., Deleuil, M., Léger, A., Schneider, J. (2000). Detecting Earth-Uranus Class Planets with the Space Mission COROT. En B. Schürmann (Ed.), *Darwin and Astronomy : the Infrared Space Interferometer* (451st ed., p. 221). ESA Special Publication.
-

- Rudge, J. F., Kelemen, P. B. y Spiegelman, M. (2010). A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1-4), 215–227.
- Russell, M. J., Hall, a J. y Martin, W. (2010). Serpentinization as a source of energy at the origin of life. *Geobiology*, 8(5), 355–71.
- Sagan, C. y Thompson, W. R. (1984). Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan. *Icarus*, 59, 133–161.
- Sagan, C., Thompson, W. R., Carlson, R., Gurnett, D. y Hord, C. (1993). A search for life on Earth from the Galileo spacecraft. *Nature*, 365(6448), 715–721.
- Sakai, H., Gamo, T., Kim, E.-S., Tsutsumi, M., Tanaka, T., Ishibashi, J., Wakita, H. (1990). Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa Trough backarc basin. *Science*, 248(4959), 1093–1096.
- Sawyer, S. R., Barker, E. S., Cochran, A. L. y Cochran, W. D. (1987). Spectrophotometry of Pluto-Charon mutual events: individual spectra of Pluto and Charon. *Science*, 238(4833), 1560–1563.
- Schilling, G. (2007). Habitable, but not much like home. *Science*, 316(5824), 528.
- Schulz, H. (1999). Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 186(1–2), 3–12.
- Schulze-Makuch, D., Méndez, A., Fairén, A. G., Von Paris, P., Turse, C., Boyer, G., Davila, A. F. (2011). A Two-Tiered Approach to Assess the Habitability of Exoplanets. *Astrobiology*, 11(10), 1041–1052.
- Schulze-Makuch, Dirk y Grinspoon, D. H. (2005). Biologically Enhanced Energy and Carbon Cycling on Titan? *Astrobiology*, 5(4), 560–567.
- Segura, A. (2010). Las huellas de la vida: Caracterización remota de mundos habitables y habitados. En G. A. Lemarchand y G. Tancredi (Eds.), *Astrobiología: del Big-Bang a las Civilizaciones*. Colección “Tópicos Especiales en Ciencias Básicas e Ingeniería en ALC” (Vol. 1, pp. 1–21). Montevideo, Uruguay: Oficina Regional de Ciencia de la UNESCO para América Latina y el Caribe.
- Segura, A., Kasting, J. F., Meadows, V., Cohen, M., Scalo, J., Crisp, D. y Butler, R. A. H. (2005). Biosignatures from Earth-Like Planets Around M Dwarfs. *Astrobiology*, 5(6), 706–725.
- Segura, A., Krelove, K., Kasting, J. F., Sommerlatt, D., Meadows, V., Crisp, D., Cohen, M. (2003). Ozone concentrations and ultraviolet fluxes on Earth-like planets around other stars. *Astrobiology*, 3(4), 689–708.
- Segura, A., Meadows, V., Kasting, J. F., Crisp, D. y Cohen, M. (2007). Abiotic formation of O₂ and O₃ in high-CO₂ terrestrial atmospheres. *Astronomy & Astrophysics*, 472(2), 665–679.
- Segura, Antígona y Kaltenecker, L. (2010). Search for Habitable Planets. En V. A. Basiuk (Ed.), *Astrobiology: Emergence, Search and Detection of Life* (pp. 341–359). American Scientific Publishers.

-
- Selsis, F., Kaltenecker, L. y Paillet, J. (2008). Terrestrial exoplanets: diversity, habitability and characterization. *Physica Scripta*, T130, 014032.
- Seyfried, W. E., Foustoukos, D. I. y Fu, Q. (2007). Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15), 3872–3886.
- Shakhova, N., Semiletov, I., Salyuk, A. yusupov, V., Kosmach, D. y Gustafsson, Ö. (2010). Extensive Methane Venting to the Atmosphere from Sediments of the East Siberian Arctic Shelf. *Annual Review of Physical Chemistry*, 48(5970), 271–297.
- Siegenthaler, U. y Sarmiento, J. L. (1993). Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, 365, 119–125.
- Sleep, N H, Meibom, a, Fridriksson, T., Coleman, R. G. y Bird, D. K. (2004). H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(35), 12818–23.
- Sleep, Norman H., Bird, D. K. y Pope, E. (2012). Paleontology of Earth's Mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40(1), 277–300.
- Smith, H. (1966). *Organic Reactions in Liquid Ammonia* (p. 363 pp). New York: John Wiley.
- Snow, T. y McCall, B. J. (2006). Diffuse atomic and molecular clouds. *Annu Rev Astron Astrophys*, 44, 367.
- Sprunt, E. S. y Brace, W. F. (1974). Direct observations of microcavities in crystalline rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 11, 139–150.
- Steinfeld, J. I., Francisco, J. S. y Hase, W. L. (1999). *Chemical kinetics and dynamics* (2da ed., p. 518). Prentice Hall.
- Stern, S. A. (1992). The Pluto-Charon system. *Annual review of astronomy and astrophysics*, 30, 185–233.
- Stetter, K. O. (1999). Extremophiles and their adaptation to hot environments. *FEBS Letters*, 452(1–2), 22–25.
- Stevenson, D. J., Spohn, T. y Schubert, G. (1983). Magnetism and thermal evolution of the terrestrial planets. *Icarus*, 54, 466.
- Stopar, J. D., Jeffrey Taylor, G., Hamilton, V. E. y Browning, L. (2006). Kinetic model of olivine dissolution and extent of aqueous alteration on mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(24), 6136–6152.
- Sunshine, J. M., Binzel, R. P., Burbine, T. H. y Bus, S. J. (1997). Diversity in the Iron Content of Olivine Rich Asteroids as Revealed by MGM Analyses of New SMASSIR Spectra. *American Astronomical Society*, 29, 964.
- Taylor, S. R. y McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution* (p. 312 pp). Carlton: Blackwell Scientific Publication.
-

- Thauer, R. K. (1998). Biochemistry of Methanogenesis: a Tribute to Marjory Stephenson. *Microbiology*, 144, 2377–2406.
- Tinetti, G., Beaulieu, J. P., Henning, T., Meyer, M., Micela, G., Ribas, I., Stam, D. (2011). EChO - Exoplanet Characterisation Observatory. *Experimental Astronomy*, 34(2), 311–353. doi: 10.1007/s10686-012-9303-4
- Tissot, B. P. y Welte, D. H. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. New York: Springer-Verlag.
- Tivey, M. K. (2007). Generation of Seafloor Hydrothermal Vent Fluids and associated Mineral Deposits. *Oceanography*, 20(1), 50–65.
- Tobie, G., Lunine, J. I. y Sotin, C. (2006). Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan. *Nature*, 440(7080), 61–4.
- Toon, O. B., McKay, C. P., Courtin, R. y Ackerman, T. P. (1989). Methane rain on Titan. *International Journal of Solar System Studies*, 75(2), 255–284.
- Tuomi, M., Anglada-Escudé, G., Gerlach, E., Jones, H. R. A., Reiners, A., Rivera, E. J., Vogt, S. S. (2012). Habitable-zone super-Earth candidate in a six-planet system. *Astronomy & Astrophysics*, 23 pp.
- Tuomi, M., Jones, H. R. A., Jenkins, J. S., Tinney, C. G., Butler, R. P., Vogt, S. S., Barnes, J. R. (2012). Signals embedded in the radial velocity noise. Periodic variations in the tau Ceti velocities. eprint arXiv:1212.4277, 1–21.
- Tyler, G. L., Sweetnam, D. N., Anderson, J. D., Borutzki, S. E., Campbell, J. K., Eshleman, V. R., Gresh, D. L. (1989). Voyager radio science observations of neptune and triton. *Science*, 246(4936), 1466–1473.
- Tyler, R. (2010). Water Worlds and Oceans May be Common in the Universe. *Journal of Cosmology*, 5, 959–970.
- Udry, S., Bonfils, X., Delfosse, X., Forveille, T., Mayor, M., Perrier, C., Bouchy, F. (2007). *Astrophysics Letter to the Editor The HARPS search for southern extra-solar planets. Astronomy & Astrophysics*, 469(3), L43 – L47.
- Udry, Stéphane y Santos, N. C. (2007). Statistical Properties of Exoplanets. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 45(1), 397–439.
- Valencia, D. y O’Connell, R. J. (2007). Inevitability of planet tectonics on super-eaths. *The Astrophysical Journal*, 670, 45–48.
- Valencia, D., Sasselov, D. y O’Connell, R. J. (2007). Detailed models of super-Earths: How well can we infer bulk properties?. *The Astrophysical Journal*, 665, 1413–1420.
- Van Der Laan, G. P. y Beenackers, A. A. C. M. (1999). Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catalysis Reviews*, 41(3-4), 255–318.
- Vance, S., Harnmeijer, J., Kimura, J., Hussmann, H., Demartin, B. y Brown, J. M. (2007). Hydrothermal systems in small ocean planets. *Astrobiology*, 7(6), 987–1005.

-
- Varnes, E. S., Jakosky, B. M. y McCollom, T. M. (2003). Biological potential of Martian hydrothermal systems. *Astrobiology*, 3(2), 407–414.
- Vogt, S. S., Butler, R. P., Rivera, E. J., Haghighipour, N., Henry, G. W. y Williamson, M. H. (2010). Habitable Zone of the Nearby M3V Star Gliese 581. *The Astrophysical Journal*, 723(1), 954–965.
- Von Paris, P., Cabrera, J., Godolt, M., Grenfell, J. L., Hedelt, P., Rauer, H., Schreier, F. (2011). Spectroscopic characterization of the atmospheres of potentially habitable planets: GL 581 d as a model case study. *Astronomy & Astrophysics*, 534, A26.
- Walker, J C G, Hays, P. B. y Kasting, J. F. (1981). A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of earth's surface temperatures. *Journal of Geophysical Research*, 86(C10), 9776–9782.
- Walker, J. C. G. (1977). *Evolution of the Atmosphere*. (p. 318). New York.: Macmillan.
- Walsh, K. J., Morbidelli, A., Raymond, S. N., O'Brien, D. P. y Mandell, A. M. (2011). A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature*, 475(7355), 206–9.
- Walsh, R. (1981). Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications. *Accounts of Chemical Research*, 14, 246–252.
- Wambsganss, J. (2006). *Gravitational Microlensing*. *Gravitational Lensing: Strong, Weak and Micro* (Vol. 33, pp. 453–540). Springer Berlin Heidelberg.
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217–1232.
- Weiss, B. P. yung y. L. y Nealon, K. H. (2000). Atmospheric energy for subsurface life on Mars? *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97(4), 1395–1399.
- Welhan, J. A. (1988). Origins of methane in hydrothermal systems. *Chemical Geology*, 71(1-3), 183–198.
- Wilson, E. H. y Atreya, S. K. (2004). Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere. *Journal of Geophysical Research*, 109(E6), E06002.
- Woese, C. (1968). *The Genetic Code*. Harper y Row (p. 200). Harper & Row.
- Wong, T.-F., Fredrich, J. T. y Gwanmesia, G. D. (1989). Crack Aperture Statistics and Pore Space Fractal Geometry of Westerly Granite and Rutland Quartzite: Implications for an Elastic Contact Model of Rock Compressibility. *Journal of Geophysical Research*, 94(B8), 267–278.
- Wooden, D., Charnley, S. y Ehrenfreund, P. (2004). Composition and evolution of interstellar clouds. En M. Festou (Ed.), *Comets II* (pp. 33–66). Tucson, AZ: University of Arizona Press.
- Wordsworth, R. D., Forget, F., Selsis, F., Millour, E., Charnay, B. y Madeleine, J.-B. (2011). Gliese 581d is the First Discovered Terrestrial-mass Exoplanet in the Habitable Zone. *The Astrophysical Journal Letters*, 733(2), L48.
-

- Wuebbles, D. J. y Hayhoe, K. (2002). Atmospheric methane and global change. *Eart-Science Reviews*, 57, 177–210.
- Yokoyama, S., Koyama, A., Nemoto, A., Honda, H., Imai, E., Hatori, K. y Matsuno, K. (2003). Amplification of diverse catalytic properties of evolving molecules in a simulated hydrothermal environment. *Origins of life and evolution of the biosphere : the journal of the International Society for the Study of the Origin of Life*, 33(6), 589–95.
- Young, L., Tokunaga, A., Elliot, J., DeBergh, C. y Owen, T. (1995). Detection of Gaseous Methane on Pluto. *International Journal of Solar System Studies*, 127(1), 258–262.
- Yung y. L., Allen, M. y Pinto, J. P. (1984). Photochemistry of the atmosphere of Titan - Comparison between model and observations. *The Astrophysical journal Supplement series*, 55(3), 465–506.
- Zahnle, K., Freedman, R. S. y Catling, D. C. (2011). Is there methane on Mars? *International Journal of Solar System Studies*, 212(2), 493–503.
- Zhang, L., Peritz, A. y Meggers, E. (2005). A Simple Glycol Nucleic Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 127(12), 4174–4175.

Apéndice I

Reacciones incluidas en el modelo fotoquímico

- 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(1\text{D}) = 2\text{OH}$
- 2) $\text{H}_2 + \text{O}(1\text{D}) = \text{OH} + \text{H}$
- 3) $\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$
- 4) $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
- 5) $\text{H} + \text{O}_3 = \text{OH} + \text{O}_2$
- 6) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$
- 7) $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$
- 8) $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
- 9) $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$
- 10) $\text{OH} + \text{O} = \text{H} + \text{O}_2$
- 11) $\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 12) $\text{OH} + \text{O}_3 = \text{HO}_2 + \text{O}_2$
- 13) $\text{HO}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{O}_2$
- 14) $\text{HO}_2 + \text{O}_3 = \text{OH} + 2\text{O}_2$
- 15) $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
- 16) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 17) $\text{O} + \text{O} + \text{M} = \text{O}_2 + \text{M}$
- 18) $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{O}_3 + \text{M}$
- 19) $\text{O} + \text{O}_3 = 2\text{O}_2$
- 20) $\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
- 21) $\text{O}(1\text{D}) + \text{M} = \text{O}(3\text{P}) + \text{M}$
- 22) $\text{O}(1\text{D}) + \text{O}_2 = \text{O}(3\text{P}) + \text{O}_2$
- 23) $\text{O}_2 + h\nu = \text{O}(3\text{P}) + \text{O}(1\text{D})$
- 24) $\text{O}_2 + h\nu = \text{O}(3\text{P}) + \text{O}(3\text{P})$
- 25) $\text{H}_2\text{O} + h\nu = \text{H} + \text{OH}$
- 26) $\text{O}_3 + h\nu = \text{O}_2 + \text{O}(1\text{D})$
- 27) $\text{O}_3 + h\nu = \text{O}_2 + \text{O}(3\text{P})$
- 28) $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu = 2\text{OH}$
- 29) $\text{CO}_2 + h\nu = \text{CO} + \text{O}(3\text{P})$
- 30) $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$
- 31) $\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$
- 32) $\text{H} + \text{CO} + \text{M} = \text{HCO} + \text{M}$
- 33) $\text{H} + \text{HCO} = \text{H}_2 + \text{CO}$
- 34) $\text{HCO} + \text{HCO} = \text{H}_2\text{CO} + \text{CO}$
- 35) $\text{OH} + \text{HCO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$
- 36) $\text{O} + \text{HCO} = \text{H} + \text{CO}_2$
- 37) $\text{O} + \text{HCO} = \text{OH} + \text{CO}$
- 38) $\text{H}_2\text{CO} + h\nu = \text{H}_2 + \text{CO}$
- 39) $\text{H}_2\text{CO} + h\nu = \text{HCO} + \text{H}$
- 40) $\text{HCO} + h\nu = \text{H} + \text{CO}$
- 41) $\text{H}_2\text{CO} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HCO}$
- 42) $\text{CO}_2 + h\nu = \text{CO} + \text{O}(1\text{D})$
- 43) $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$
- 44) $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$
- 45) $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$
- 46) $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$
- 47) $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$
- 48) $\text{H}_2\text{CO} + \text{O} = \text{HCO} + \text{OH}$
- 49) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{HO}_2$
- 50) $\text{HO}_2 + h\nu = \text{OH} + \text{O}$
- 51) $\text{CH}_4 + h\nu = {}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2$
- 52) $\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu = 2{}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2$
- 53) $\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu = \text{CH}_4 + {}^1\text{CH}_2$
- 54) $\text{HNO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{OH}$
- 55) $\text{HNO}_3 + h\nu = \text{NO}_2 + \text{OH}$
- 56) $\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}$
- 57) $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 58) $\text{CH}_4 + \text{O}(1\text{D}) = \text{CH}_3 + \text{OH}$

-
- 59) $\text{CH}_4 + \text{O}(1\text{D}) = \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2$
60) $\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{CH}_3$
61) ${}^1\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{OH}$
62) ${}^1\text{CH}_2 + \text{M} = {}^3\text{CH}_2 + \text{M}$
63) ${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}$
64) ${}^3\text{CH}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{CH}_3$
65) ${}^3\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{OH}$
66) $\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} = \text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$
67) $\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2$
68) $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{H}_2\text{CO} + \text{H}$
69) $\text{CH}_3 + \text{O}_3 = \text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_2$
70) $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$
71) $\text{CH}_3 + h\nu = {}^1\text{CH}_2 + \text{H}$
72) $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} = \text{CH}_4 + \text{M}$
73) $\text{CH}_3 + \text{HCO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$
74) $\text{CH}_3 + \text{HNO} = \text{CH}_4 + \text{NO}$
75) $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{CO} = \text{CH}_4 + \text{HCO}$
76) $\text{H} + \text{NO} + \text{M} = \text{HNO} + \text{M}$
77) $\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$
78) $\text{NO} + \text{O} + \text{M} = \text{NO}_2 + \text{M}$
79) $\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$
80) $\text{NO} + \text{OH} + \text{M} = \text{HNO}_2 + \text{M}$
81) $\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{O}_2$
82) $\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} = \text{HNO}_3 + \text{M}$
83) $\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$
84) $\text{HNO}_3 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}$
85) $\text{HCO} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{CO}$
86) $\text{HNO} + h\nu = \text{NO} + \text{H}$
87) $\text{H} + \text{HNO} = \text{H}_2 + \text{NO}$
88) $\text{O} + \text{HNO} = \text{OH} + \text{NO}$
89) $\text{OH} + \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
90) $\text{HNO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
91) $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$
92) ${}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}$
93) ${}^1\text{CH}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO} + \text{CO}$
94) ${}^3\text{CH}_2 + \text{O} = \text{HCO} + \text{H}$
95) ${}^3\text{CH}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO} + \text{CO}$
96) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
97) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$
98) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}(1\text{D}) = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$
99) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$
100) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{HCO} + \text{H}$
101) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{HCO} + \text{H}_2$
102) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$
103) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HNO} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{NO}$
104) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{HCO} + \text{OH}$
105) $\text{SO}_2 + h\nu = \text{SO} + \text{O}$
106) $\text{SO} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{SO}_2$
107) $\text{SO} + \text{HO}_2 = \text{SO}_2 + \text{OH}$
108) $\text{SO} + \text{O} + \text{M} = \text{SO}_2 + \text{M}$
109) $\text{SO} + \text{OH} = \text{SO}_2 + \text{H}$
110) $\text{SO}_2 + \text{OH} + \text{M} = \text{HSO}_3 + \text{M}$
111) $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{M} = \text{M} + \text{SO}_3$
112) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$
113) $\text{HSO}_3 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{SO}_3$
114) $\text{HSO}_3 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$
115) $\text{HSO}_3 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{SO}_3$
116) $\text{HSO}_3 + \text{O} = \text{OH} + \text{SO}_3$
117) $\text{SO}_2 + h\nu = \text{SO}_2^1$
118) $\text{SO}_2 + h\nu = \text{SO}_2^3$
119) $\text{SO}_3 + h\nu = \text{SO}_2 + \text{O}$
120) $\text{SO}_2(1\text{B}) + \text{M} = \text{SO}_2(3\text{B}) + \text{M}$
121) $\text{SO}_2(1\text{B}) + \text{M} = \text{SO}_2 + \text{M}$
122) $\text{SO}_2(1\text{B}) = \text{SO}_2(3\text{B}) + h\nu$
123) $\text{SO}_2(1\text{B}) = \text{SO}_2 + h\nu$
124) $\text{SO}_2(1\text{B}) + \text{O}_2 = \text{SO}_3 + \text{O}$
125) $\text{SO}_2(1\text{B}) + \text{SO}_2 = \text{SO}_3 + \text{SO}$
126) $\text{SO}_2(3\text{B}) + \text{M} = \text{SO}_2 + \text{M}$
127) $\text{SO}_2(3\text{B}) = \text{SO}_2 + h\nu$
128) $\text{SO}_2(3\text{B}) + \text{SO}_2 = \text{SO}_3 + \text{SO}$
129) $\text{SO} + \text{NO}_2 = \text{SO}_2 + \text{NO}$
130) $\text{SO} + \text{O}_3 = \text{SO}_2 + \text{O}_2$
131) $\text{SO}_2 + \text{HO}_2 = \text{SO}_3 + \text{OH}$
132) $\text{SO}_3 + \text{SO} = \text{SO}_2 + \text{SO}_2$
133) $\text{SO} + \text{HO}_2 = \text{HSO} + \text{O}_2$
134) $\text{SO} + \text{HCO} = \text{HSO} + \text{CO}$
135) $\text{H} + \text{SO} + \text{M} = \text{HSO} + \text{M}$
136) $\text{HSO} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{SO}$
137) $\text{HSO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}$
138) $\text{HSO} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{SO}$
-

- 139) $\text{HSO} + \text{O} = \text{OH} + \text{SO}$
140) $^1\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{CO} + \text{O}$
141) $^3\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{CO} + \text{O}$
142) $\text{C}_2\text{H}_6 + h\nu = 2\text{CH}_3$
143) $\text{CH}_4 + h\nu = ^3\text{CH}_2 + 2\text{H}$
144) $\text{CH}_4 + h\nu = \text{CH}_3 + \text{H}$
145) $^3\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CO} + \text{H} + \text{H}$
146) $^3\text{CH}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{M}$
147) $\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} = \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$
148) $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{CO} = \text{CH}_4 + \text{HCO}$
149) $\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2$
150) $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H} = \text{CH}_4 + \text{O}_2$
151) $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}$
152) $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_2$
153) $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} = \text{CH}_4 + \text{CO}$
154) $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O} = \text{H}_2\text{CO} + \text{HCO}$
155) $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$
156) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{HCO} + \text{H}_2$
157) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{HCO} + \text{H}$
158) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$
159) $\text{O} + \text{H}_2\text{CO} = \text{OH} + \text{HCO}$
160) $^1\text{CH}_2 + \text{H}_2 = ^3\text{CH}_2 + \text{H}_2$
161) $\text{HCO} + \text{H}_2\text{CO} = \text{CH}_3\text{O} + \text{CO}$
162) $\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$

Abiotic Production of Methane in Terrestrial Planets

Andrés Guzmán-Marmolejo,¹ Antígona Segura,^{2,3} and Elva Escobar-Briones⁴

Abstract

On Earth, methane is produced mainly by life, and it has been proposed that, under certain conditions, methane detected in an exoplanetary spectrum may be considered a biosignature. Here, we estimate how much methane may be produced in hydrothermal vent systems by serpentinization, its main geological source, using the kinetic properties of the main reactions involved in methane production by serpentinization. Hydrogen production by serpentinization was calculated as a function of the available FeO in the crust, given the current spreading rates. Carbon dioxide is the limiting reactant for methane formation because it is highly depleted in aqueous form in hydrothermal vent systems. We estimated maximum CH₄ surface fluxes of 6.8×10^8 and 1.3×10^9 molecules cm⁻² s⁻¹ for rocky planets with 1 and 5 M_⊕, respectively. Using a 1-D photochemical model, we simulated atmospheres with volume mixing ratios of 0.03 and 0.1 CO₂ to calculate atmospheric methane concentrations for the maximum production of this compound by serpentinization. The resulting abundances were 2.5 and 2.1 ppmv for 1 M_⊕ planets and 4.1 and 3.7 ppmv for 5 M_⊕ planets. Therefore, low atmospheric concentrations of methane may be produced by serpentinization. For habitable planets around Sun-like stars with N₂-CO₂ atmospheres, methane concentrations larger than 10 ppmv may indicate the presence of life. Key Words: Serpentinization—Exoplanets—Biosignatures—Planetary atmospheres. *Astrobiology* 13, xxx–xxx.

1. Introduction

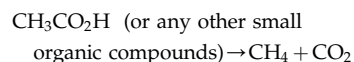
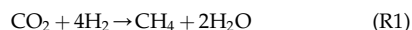
MISSIONS such as EChO (Tessenyi *et al.*, 2012) and the James Webb Space Telescope (Deming *et al.*, 2009) may be able to detect atmospheric compounds from potentially habitable planets around other stars. With Earth as the only known habitable planet, the ongoing question is how to distinguish a habitable planet from an uninhabited one, having a single template, Earth, for establishing the characteristics of habitable exoplanets. In the present paper, we will call habitable planets those which meet the general conditions of being rocky, with water, massive enough to retain their atmospheres, and with an average surface temperature above the freezing point of water (*e.g.*, Kasting and Catling, 2003; Segura and Kaltenecker, 2010). Our analysis is constrained to anoxic atmospheres because the most stable bulk atmospheric composition of an abiotic rocky planet is CO₂ and N₂, as is the case of early Earth (*e.g.*, Zahnle *et al.*, 2010), Mars, and Venus.

To detect life on a planet, global changes to the planetary surface or atmosphere must have occurred due to the presence of a biota. For example, chemical compounds produced by life may be abundant enough to produce a signature in the planetary spectrum. The spectral features of this type of molecule

are called biological signatures or biosignatures (Des Marais *et al.*, 2002; Kaltenecker *et al.*, 2002; Meadows, 2006).

Oxygen (O₂) and ozone (O₃) are signals of life in Earth's atmosphere; O₂ is produced by photosynthesis, while O₃ is generated by O₂ photolysis. On habitable planets around Sun-like stars, high CO₂ atmospheres do not produce high-enough abiotic O₂ or O₃ to be detected in the planetary spectrum (Segura *et al.*, 2007). Consequently, they are usable biosignatures for terrestrial planets (Des Marais *et al.*, 2002).

Methane (CH₄) has also been proposed as another possible biosignature (Des Marais *et al.*, 2002). Nevertheless, CH₄ can be produced by both biological and geological sources. Biological CH₄ is generated by methanogenic bacteria from



Experimental simulations of hydrothermal vent environments have shown that methane forms abiotically in these systems (*e.g.*, McCollom and Seewald, 2001; Oze *et al.*, 2012).

¹Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México.

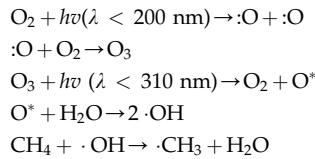
²Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México.

³Member of the Virtual Planetary Laboratory, a NASA Astrobiology Institute lead team.

⁴Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México.

These results agree with the detection of methane on peridotite-dominated hydrothermal vents in which methanogens are not present (*e.g.*, Proskurowski *et al.*, 2006; Fiebig *et al.*, 2007). Abiotic production of methane is usually explained by a reaction of Fischer-Tropsch synthesis (*e.g.*, McCollom *et al.*, 1999; Charlou *et al.*, 2002; Fiebig *et al.*, 2007), where H_2 molecules reduce CO_2 , forming CH_4 , as in Reaction R1. Hydrogen for this reaction comes from the process known as serpentinization, which will be detailed in the next section.

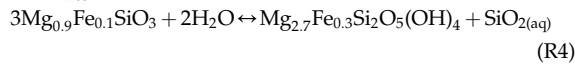
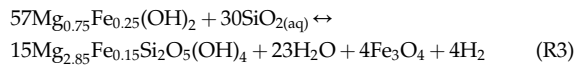
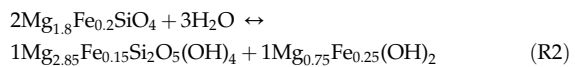
There are no atmospheric processes that yield CH_4 in CO_2 - or O_2 -rich atmospheres. The sinks for atmospheric CH_4 are (1) in O_2 -poor atmospheres, CH_4 is broken by photolysis below 145 nm, which leads to the production of CH_3 , CH_2 , and CH radicals (Atreya *et al.*, 2006); (2) in O_2 -rich atmospheres, CH_4 reacts quickly with the hydroxyl radical (OH) through the following reactions:



The removal of atmospheric CH_4 from O_2 -rich atmospheres is faster and more efficient than the geological production rate, so these atmospheres need a biological source to maintain high CH_4 concentrations. For this reason, some authors such as Lovelock (1965), Sagan *et al.* (1993), and Des Marais *et al.* (2002) have suggested that CH_4 detection, together with O_2 (or O_3), would be good evidence of life. However, this rule may not apply for planets with high O_2 atmospheres around M dwarfs, where methane can build up because of the particular UV emission from these stars (Segura *et al.*, 2005). In abiotic, CO_2 -rich atmospheres, CH_4 may be detectable in the planetary spectrum even if its source is solely geological (Segura *et al.*, 2007). With the aim to evaluate the relevance of methane as a biosignature in terrestrial planets, we estimated possible production rates of methane from serpentinization processes. Then we used the production rates to evaluate CH_4 fluxes and the atmospheric abundances in terrestrial CO_2 -rich atmospheres, using a 1-D photochemical model coupled to a 1-D climate model.

2. Abiotic Methane Production

Methane can be produced by serpentinization. Through this process, Fe- and Mg-rich ultramafic rocks, like olivine, are transformed to serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) by hydrolysis. Other products are brucite ($Mg(OH)_2$), magnetite (Fe_3O_4), and H_2 . Serpentinization occurs in hydrothermal vent systems at mid-ocean ridges (*e.g.*, Proskurowski *et al.*, 2006) and subduction zones (*e.g.*, Hyndman and Peacock, 2003). It is a complex process that may be described by the following reaction sequence (Bach *et al.*, 2006):



During serpentinization, H_2 is formed at the mineral surface as a result of the Fe^{2+} oxidation. This reaction needs aqueous silica that is likely to be provided by the breakdown of orthopyroxene to serpentine (Bach *et al.*, 2006). Indeed, serpentinization has been proposed as an abundant H_2 source (McCollom and Seewald, 2001; Sleep *et al.*, 2004). In environments with abundant CO_2 , CH_4 is formed from rising $H_{2(aq)}$ generated by serpentinization (Reaction R1). This occurs at ridges in the seafloor associated with hydrothermal vent flows (pH 9–11).

2.1. Abundance of reactants for CH_4 abiotic production in terrestrial planets

2.1.1. Iron abundance. Iron (FeO) is consumed during serpentinization, and the renewal of the crust by plate tectonics provides new Fe^{2+} that can be used in the serpentinization process. The oceanic crust composition is nearly homogeneous, with FeO content between 6 and 10 wt % (Taylor and McLennan, 1985; Condie, 1997) and a density of $3 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$. Then the FeO abundance in the oceanic crust is 2.5×10^3 and $4.2 \times 10^6 \text{ mol m}^{-3}$, for 6 and 10 wt %, respectively. FeO is supplied as new crust forms, with a production rate that can be expressed as

$$Fe_{(m)} = C_n \rho f_{FeO} \quad (1)$$

where ρ is the crust density, f_{FeO} is the iron mass fraction in the crust, and C_n is the crust formation rate calculated as $C_n = l \times d \times S_c$, with l the total length of the ridges, d the average thickness of the crust, and S_c the crust spreading rate. Table 1 shows the values used for the 1 M_\oplus planet and those estimated for the 5 M_\oplus planet. The values for the 5 M_\oplus planet were scaled from Earth by using the power law $M_m = bm^x$, with M_m a given variable (*e.g.*, crust thickness, ridge length) for a planet with m Earth masses, b Earth's value for that variable, and x the exponent calculated by Valencia *et al.* (2007a). The crust density and the iron fraction were assumed to be equal to Earth's values.

The iron supply rate is then calculated to be between 9.1×10^{12} and $1.5 \times 10^{13} \text{ mol yr}^{-1}$ for 1 M_\oplus planets and between 4.7×10^{13} and 7.8×10^{13} for 5 M_\oplus planets. The minimum and maximum supply rates correspond to crust FeO mass fraction contents of 0.06 and 0.1, respectively.

2.1.2. Hydrogen production. In a strict sense, serpentinization is described by Reactions R2 to R4, although it is usually expressed from its redox state, controlled by the

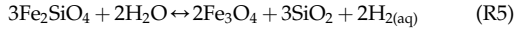
TABLE 1. PLANET PARAMETERS FOR CALCULATING FE₀ FORMATION RATES

Variable	Exponent	1 M_\oplus^a	5 M_\oplus^b
Ridge length (l)	0.28	$7 \times 10^7 \text{ m}$	$1.1 \times 10^8 \text{ m}$
Crust thickness (d)	-0.45	2600 m	1260.2 m
Spreading rate (S_c)	1.19	2 cm yr^{-1}	13.6 cm yr^{-1}

^aTotal length of the ridges and average crustal thickness from Macdonald (2001), average spreading rate sustained on Earth during the last ~150 million years (Cogné and Humler, 2004, and references therein).

^bCalculated from Valencia *et al.* (2007a); see text.

quartz-fayalite-magnetite buffer, represented by equilibrium in the aqueous fluid for the reaction (Basaltic Volcanism Study Project, 1981)



From this, we can assume a simple reaction between a solid A and a liquid phase B , where the reaction velocity is $v_r = \kappa[A]^x$, where κ is the kinetic rate constant, A is the fayalite concentration, and x is the reaction order (Rudge *et al.*, 2010). Here, we assume that R5 is a first-order reaction for fayalite, so that $v_r = \kappa[\text{Fe}_2\text{SiO}_4]$. From the R5 stoichiometry, the H_2 reaction velocity $v_f(\text{H}_2) = 2v_r$, so that $v_f(\text{H}_2) = 2\kappa[\text{Fe}_2\text{SiO}_4]$. To use the FeO values calculated before, we will express the fayalite abundance by its FeO equivalent content ($2[\text{Fe}_2\text{SiO}_4] = [\text{FeO}]$), so that $v_f(\text{H}_2) = \kappa[\text{FeO}]$.

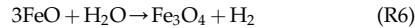
The rate constant κ has not been experimentally evaluated for R5 but was parameterized by Kelemen and Matter (2008) from volumetric studies of peridotite hydrolysis (Martin and Fyfe, 1970) as

$$\kappa = \kappa_0 \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 e^{-\alpha(T-T_0)^2} \quad (2)$$

where a is the fayalite grain size, T is the reaction temperature, and κ_0 , a_0 , α , and T_0 are the constants given in Table 2. The H_2 formation rate [$v_f(\text{H}_2)$] can then be calculated from the FeO abundance, temperature, and grain size. Maximum H_2 formation rate is reached at 260°C. Such a temperature is possible if we consider that serpentinization occurs in hydrothermal vent systems where the temperature varies from 40°C to 400°C (*e.g.*, Kelley *et al.*, 2005; Haase *et al.*, 2009).

The contact area between the mineral surface and the liquid phase depends on the grain size a . For this parameter, the optimum value for maximizing $v_f(\text{H}_2)$ is 70 μm . As we mentioned in Section 2.1.1, the FeO supply ($\text{Fe}_{(m)}$) depends on the creation of new crust that has rates of 9.1×10^{12} and 4.7×10^{13} FeO mol yr^{-1} , for 1 and 5 M_\oplus planets, respectively.

To verify the balance between the generated and consumed FeO, we consider the reaction



From the Reaction R6 stoichiometry, we can establish a relationship between the formation rates of FeO ($\text{Fe}_{(m)}$) and H_2 . If $3v_f(\text{H}_2) > \text{Fe}_{(m)}$, all the FeO will be consumed, and the reaction would happen only during a given period of time. If $3v_f(\text{H}_2) < \text{Fe}_{(m)}$, the reaction could continue indefinitely. When $3v_f(\text{H}_2) = \text{Fe}_{(m)}$, the H_2 formation is in equilibrium with the generation of FeO, and the reaction is at a sustainable limit. Because $v_f(\text{H}_2) = \kappa[\text{FeO}]$, then $3\kappa[\text{FeO}] = \text{Fe}_{(m)}$. Then, using the values for the grain size and temperature that

optimize κ and the maximum rates for FeO production, we obtain $[\text{FeO}] = 26.4 \text{ mol m}^{-3}$. This FeO abundance is available under the conditions assumed here (see Section 2.1.1). Then the maximum production of H_2 is $3.0 \times 10^{12} \text{ mol yr}^{-1}$ ($1.1 \times 10^{10} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) for a 1 M_\oplus planet and $1.6 \times 10^{13} \text{ mol yr}^{-1}$ ($2.2 \times 10^{10} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) for a 5 M_\oplus planet.

2.1.3. Carbon dioxide abundance. On Earth, CO_2 is recycled in the atmosphere-crust system by tectonic activity. It is estimated that the preindustrial ocean intake was $\sim 6.2 \times 10^{15} \text{ mol CO}_2 \text{ yr}^{-1}$, from which only $1.7 \times 10^{13} \text{ mol CO}_2 \text{ yr}^{-1}$ form carbonates (Siegenthaler and Sarmiento, 1993). Sedimentary carbon is estimated to be $7.1 \times 10^{21} \text{ mol}$ (Holser *et al.* 1988) to $7.75 \times 10^{21} \text{ mol}$ (Hirschmann and Dasgupta, 2009), equivalent to ~ 62 – 68 bar of atmospheric CO_2 , respectively. Of this volume, 15–20% by mole is organic carbon, and the remaining 80–85% is carbonate (Holser *et al.*, 1988). A review by Hirschmann and Dasgupta (2009) of CO_2 estimations in the mantle gives a range of $\sim 9.75 \pm 4.2 \times 10^{21} \text{ mol}$ with the mid value equivalent to ~ 85 bar of atmospheric CO_2 . The CO_2 production in the mid-ocean ridge was calculated to be $2.2 \times 10^{12} \text{ mol yr}^{-1}$ (Marty and Tolstikhin, 1998) and more recently $9.3 \pm 2.8 \times 10^{11} \text{ mol yr}^{-1}$ (Fischer, 2008).

Two possible sources of CO_2 may then be available for reacting with H_2 to form methane (R1) in the hydrothermal vent systems. One source comes directly from the mantle and may be the most likely for oceanic crust spreading centers; the other source is the decarboxylation of carbonates in sediments. Carbonates, mainly in the form of calcite, release CO_2 at temperatures above 500°C (Morse *et al.*, 2007). This means that they can be a relevant source of CO_2 only if they are deep enough in the crust to reach those temperatures. Therefore, carbonate decarboxylation may be an important source of CO_2 for hydrothermal vent systems associated with subduction zones, like back-arc systems. Regardless of the high amount of carbon in the mantle and crust, aqueous CO_2 is quantitatively depleted in hydrothermal vent systems. The largest CO_2 concentrations measured in hydrothermal vents are $3 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ in the Mariana Arc (Sakai *et al.*, 1990). This concentration is 100 times larger than those measured on most of the hydrothermal vent systems located in the mid-ocean ridge (Lupton *et al.*, 2006). The aqueous CO_2 supersaturation found in the Mariana Arc is only explained if there is a source of liquid CO_2 (Brewer *et al.*, 1999, 2000, 2002) leaking into the hydrothermal vent flux (Lupton *et al.*, 2006). Lupton *et al.* (2006, 2008) concluded that, for hydrothermal vent systems, the maximum concentration of CO_2 in aqueous phase is 50 mol m^{-3} . This is derived from the water/rock ratio that usually ranges from 1 to 5 for hydrothermal vent systems but can be as large as 12 (Kawahata and Scott, 1990). Aqueous CO_2 concentrations larger than 50 mol m^{-3} require water/rock ratios significantly less than 1, which is both physically and chemically unreasonable for hydrothermal vents.

Even if larger amounts of CO_2 were available in hydrothermal vent systems, recent experiments show that the addition of large amounts of inorganic carbon into hydrothermal serpentinization systems does not enhance abiotic CH_4 production. This is because of the competition of Fe^{2+} incorporation into carbonate solid phases versus

TABLE 2. VALUES FOR CALCULATION OF THE PARAMETERIZATION OF THE SERPENTINIZATION CONSTANT RATE

Constant	Value
κ_0	$1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
a_0	70 μm
α	$2.09 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$
T_0	260°C

oxidative magnetite formation, which plays an important role in governing the H₂ and CH₄ production (Jones *et al.*, 2010).

3. Methane Production by Serpentinization

Using the program SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992), we calculated the equilibrium constants (K) for the reactions that produce methane (R1) and H₂ (R5) as a function of temperature (Fig. 1). The equilibrium constant (K) is a measure of the conversion of reactants to products. The equilibrium constants in Fig. 1 show that the formation of H₂ is more efficient at high temperatures, while methane formation is more efficient at low temperatures.

The equilibrium constant can be expressed as a function of the chemical species that participate in the reaction. For R1,

$$K = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2]_{\text{eq}}^4 [\text{CO}_2]_{\text{eq}}} \quad (3)$$

Because we assume that the reaction occurs in water, its concentration is not modified during the reaction, and it is therefore omitted in Eq. 3.

The amounts of the chemical species involved in the reaction change from their initial concentrations [H₂]₀, [CO₂]₀, and [CH₄]₀ to the equilibrium concentrations [H₂]_{eq}, [CO₂]_{eq}, and [CH₄]_{eq} depending on the limiting reactant in the following form:

- (1) If H₂ is the limiting reactant, the initial conditions are [CO₂]₀ > 0.25[H₂]₀ and [CH₄]₀ = 0. When equilibrium is achieved, the amounts of H₂ and CO₂ consumed are $x[\text{H}_2]_0$ and $0.25x[\text{H}_2]_0$, respectively, and methane is $0.25x[\text{H}_2]_0$, where x is the reaction yield. Then, for each reactant, the equilibrium concentration is equal to the initial concentration minus the consumed amount, and by using the appropriate stoichiometry the product is equal to what was consumed. Then, for this case, [H₂]_{eq} = [H₂]₀ - $x[\text{H}_2]_0$, [CO₂]_{eq} = [CO₂]₀ - $0.25x[\text{H}_2]_0$, and [CH₄]_{eq} = $0.25x[\text{H}_2]_0$.

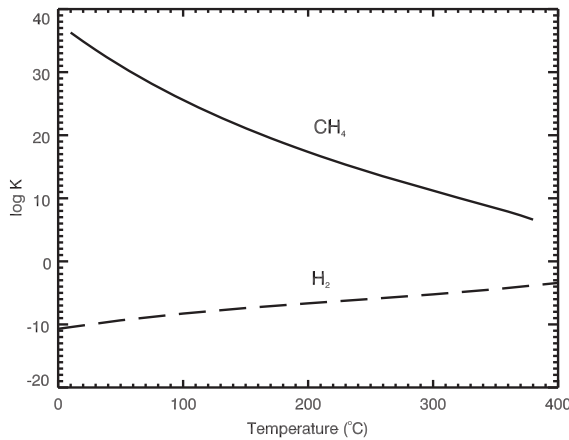


FIG. 1. Equilibrium constant for the production of methane (solid line) and for the production of H₂ (dashed line) as a function of temperature.

- (2) If CO₂ is the limiting reactant, then [CO₂]₀ < 0.25[H₂]₀ and [CH₄]₀ = 0. Consumed H₂ and CO₂ are $4x[\text{CO}_2]_0$ and $x[\text{CO}_2]_0$, respectively, and the produced methane is $x[\text{CO}_2]_0$. At equilibrium, [H₂]_{eq} = [H₂]₀ - $4x[\text{CO}_2]_0$, [CO₂]_{eq} = [CO₂]₀ - $x[\text{CO}_2]_0$, and [CH₄]_{eq} = $x[\text{CO}_2]_0$.

Substituting the equilibrium quantities on Eq. 3 for both cases:

$$K = \frac{0.25x[\text{H}_2]_0}{([\text{H}_2]_0(1-x))^4([\text{CO}_2]_0 - 0.25x[\text{H}_2]_0)} \quad (4)$$

for H₂ as limiting reactant

$$K = \frac{x[\text{CO}_2]_0}{([\text{H}_2]_0 - 4x[\text{CO}_2]_0)^4[\text{CO}_2]_0(1-x)} \quad (5)$$

for CO₂ as limiting reactant

In these equations, K is known, as well as the initial conditions for the reactants, so that the reaction yield x can be calculated as a function of temperature. For H₂, the initial concentration is 3.0×10^{12} mol yr⁻¹ for 1 M_⊕ planets and 1.6×10^{13} mol yr⁻¹ for 5 M_⊕ planets (see Section 2.1.2). For CO₂, the maximum value is 50 mol m⁻³ (see Section 2.1.3), and assuming a water/rock ratio equal to 1, the amount of rock will be equal to the generated crust volume, that is, 3.6×10^9 m³ yr⁻¹ and 1.9×10^{10} m³ yr⁻¹ for 1 and 5 M_⊕ planets, respectively. The CO₂ available to produce methane then is 1.8×10^{11} mol yr⁻¹ for 1 M_⊕ planets and 9.5×10^{11} mol yr⁻¹ for 5 M_⊕ planets. For these amounts of H₂ and CO₂, the limiting reactant is CO₂; then we use Eq. 5 to estimate that $x \sim 1$.

Finally, we obtain that for a 1 M_⊕ planet the maximum CH₄ flux is 6.8×10^8 molecules cm⁻² s⁻¹ (1.8×10^{11} mol yr⁻¹), the H₂ flux is 8.6×10^9 molecules cm⁻² s⁻¹ (2.3×10^{12} mol yr⁻¹), and the CO₂ flux is 0.7 molecules cm⁻² s⁻¹ (182 mol yr⁻¹). For the 5 M_⊕ planet, the maximum CH₄ flux is 1.3×10^9 molecules cm⁻² s⁻¹ (9.4×10^{11} mol yr⁻¹), the H₂ flux is 1.7×10^{10} molecules cm⁻² s⁻¹ (1.2×10^{13} mol yr⁻¹), and the CO₂ flux is 1.3 molecules cm⁻² s⁻¹ (939.8 mol yr⁻¹).

Because of the low solubility of methane, we assume that it is released into the atmosphere after it is generated in the hydrothermal vents. Methane could in principle undergo other chemical processes in the ocean, like the formation of methane clathrates, but it is beyond the scope of this work to make a detailed model of the fate of methane in an anoxic ocean. Our assumption is consistent with finding an upper limit for the amount of abiotic methane that may be present in the anoxic atmosphere of a habitable planet.

4. Atmospheric Models

We used two atmospheric models, a 1-D photochemical model (1D-Pm) originally developed by Pavlov and Kasting (2002) that was later modified by Kharecha *et al.* (2005) and Segura *et al.* (2007), and a 1-D radiative/convective model (R-Cm) (Haqq-Misra *et al.*, 2008). The R-Cm produces a temperature profile for an atmosphere with a given bulk atmospheric composition (CO₂, CH₄, and H₂O), and this temperature profile is used as an input for the 1D-Pm.

4.1. Photochemical model

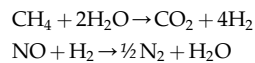
The 1D-Pm computes the chemical equilibrium for 38 chemical species involved in 162 reactions. The atmosphere is divided into 100 layers with a fixed vertical extent of 1 km each. The long-lived chemical species are O, O₂, O₃, H₂O, H, OH, HO₂, H₂O₂, H₂, CO, CO₂, HCO, H₂CO, CH₄, CH₃, C₂H₆, NO, NO₂, HNO, SO, SO₂, and H₂SO₄; N₂ is also included with a constant mixing ratio. The 1D-Pm solves the flux (Eq. 6) and continuity (Eq. 7) equations at each height for each long-lived species, including transport by eddy and molecular diffusion:

$$\Phi_i = -Kn \frac{\partial f_i}{\partial z} - D_i n_i \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{1}{H_i} + \frac{1 + \alpha_{T_i}}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (6)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = p_i - e_i n_i - \frac{\partial f_i}{\partial z} \quad (7)$$

where f_i = flux of the i^{th} species, n_i = number density of the i^{th} species (cm⁻³), Φ_i = mixing ratio of the i^{th} species, n = total number density of the atmosphere (cm⁻³), z = altitude (cm), p_i = chemical production rate (cm⁻³ s⁻¹), e_i = chemical loss rate (s⁻¹), and K = eddy diffusion coefficient (cm⁻² s⁻¹), D_i = diffusion coefficient between species i and the background atmosphere, H_i ($=kT/m_i g$) is the scale height of species i , and α_{T_i} is the thermal diffusion coefficient of species i with respect to the background atmosphere. In these definitions, k = Boltzmann's constant, m_i = molecular mass of species i , and m = molecular mass of the atmosphere.

Boundary conditions for each chemical species were applied at the top and bottom of the model atmosphere, and the resulting set of coupled differential equations was integrated in time to reach a steady state by using the reverse Euler method. The model simulates the Sun's influence over terrestrial anoxic atmospheres, with a fixed solar zenith angle of 50°. A key feature of the 1D-Pm is its ability to keep track of the atmospheric hydrogen (or redox) budget. This is done by considering that when one species is oxidized, another one must be reduced, and vice versa. Following the Kasting and Brown (1998) strategy, "redox-neutral" species are defined as H₂O (for H), N₂ (for N), CO₂ (for C), and SO₂ (for S). All other species are assigned redox coefficients relative to these gases by determining how much H₂ is produced or consumed during their formation from redox neutral species (Appendix 1 in Kharacha *et al.*, 2005). For example, the redox coefficients of CH₄ and NO are calculated from the reactions that would convert them to their corresponding neutral constituents, CO₂ and N₂, respectively:



Then, 1 mol of CH₄ produces 4 mol of H₂, and 1 mol of NO consumes 1 mol of H₂, so that the redox coefficients of CH₄ and NO are +4 and -1, respectively. The contribution of each chemical species i to the hydrogen budget is calculated as $[\Phi_{\text{rain}}(i) - \Phi_{\text{surf}}(i)] H_{\text{coeff}}(i)$, where $\Phi_{\text{rain}}(i)$ is the loss of species i for rain removal, $\Phi_{\text{surf}}(i)$ is the flux from (positive) or into (negative) the ocean of species i , and $H_{\text{coeff}}(i)$ is the redox

coefficient of that chemical species. The total contributions for loss and production of H₂ are

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{loss}} &= \sum_i (\Phi_{\text{rain}}(i) - \Phi_{\text{surf}}(i)) H_{\text{coeff}}(i) \\ &\text{for species with } H_{\text{coeff}}(i) < 1 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{prod}} &= \sum_i (\Phi_{\text{rain}}(i) - \Phi_{\text{surf}}(i)) H_{\text{coeff}}(i) \\ &\text{for species with } H_{\text{coeff}}(i) > 1 \end{aligned} \quad (9)$$

The total hydrogen outgassing contribution to the redox budget is expressed as

$$\Phi_{\text{volc}}(\text{H}_2) = \Phi(\text{H}_2) + F(\text{CH}_4) \quad (10)$$

For our case, $\Phi(\text{H}_2)$ and $F(\text{CH}_4) = 4\Phi(\text{CH}_4)$ are the fluxes calculated from serpentinization. Then, the hydrogen budget is calculated as

$$\Phi_{\text{volc}}(\text{H}_2) + \Phi_{\text{prod}} = \Phi_{\text{esc}}(\text{H}_2) + \Phi_{\text{loss}} \quad (11)$$

where $\Phi_{\text{esc}}(\text{H}_2)$ is limited by the H₂ diffusion rate through the homopause. The diffusion-limited escape flux at the top of the atmosphere is calculated using the formulation of Walker (1977) as

$$\Phi_{\text{esc}}(\text{H}_2) = (b/H) f_{\text{tot}} (\text{molecules cm}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (12)$$

where b is an average binary diffusion coefficient for the diffusion of H, H₂, and CH₄ in nitrogen; H is the atmospheric scale height; and f_{tot} is the sum of the mixing ratios at 100 km of all the hydrogen-bearing species abundant in the stratosphere, weighted by the number of hydrogen atoms contained by each of the species (Segura *et al.*, 2007):

$$f_{\text{tot}} = f(\text{H}_2) + 0.5f(\text{H}) + 2f(\text{CH}_4)$$

The redox balance in Eq. 11 is diagnostic, not prognostic; hence, it provides a good check both on the redox balance and on the photochemical scheme.

The upper boundary conditions are constant effusion velocity (v_{eff}) or constant flux (Φ_{up}), and for most of the species $v_{\text{eff}} = 0$. The flux at the top is expressed as $\Phi_{\text{up}} = v_{\text{eff}} n_i$, where n_i is the number density of the compound i at the top of the atmosphere. For H and H₂, v_{eff} is set equal to the diffusion-limited value, $v_{\text{eff}} = D_i/H$. Species such as O₂ that can be photodissociated above the model grid are given upward velocities that balance the column-integrated loss above this level, that is, $v_{\text{eff}} = J(\text{O}_2)H$, where $J(\text{O}_2)$ is the O₂ photolysis rate. Atomic O is then given a fixed downward flux equal to twice the upward flux of O₂. Likewise, photolysis of CO₂ above the model grid leads to downward fluxes of CO and O.

The code has three options for lower (surface) boundary conditions: fixed surface flux, fixed surface mixing ratio, and fixed deposition velocity. Soluble species are removed by direct deposition at the lower boundary to account for the uptake by the ocean. This is done by calculating the flux into the ocean of the chemical species i as $n_i v_{\text{dep}}(i)$, with n_i the number density of species i and $v_{\text{dep}}(i)$ its deposition velocity. The upper limit on v_{dep} is set by diffusion through the turbulent atmospheric boundary layer, assuming that

TABLE 3. PARAMETERS FOR ATMOSPHERIC SIMULATIONS

Planet mass	CO_2 mixing ratio	T_{surf} (K)	Surface flux ($cm^{-2} s^{-1}$)		Surface mixing ratio	
			CH_4	H_2	CH_4	H_2
$1 M_{\oplus}$	0.03	303.5	6.8×10^8	8.6×10^9	2.5×10^{-6}	4.7×10^{-4}
	0.1	308.3			2.1×10^{-6}	4.5×10^{-4}
$5 M_{\oplus}$	0.03	314.2	1.3×10^9	1.7×10^{10}	4.1×10^{-6}	4.5×10^{-4}
	0.1	320.5			3.7×10^{-6}	4.6×10^{-4}

molecules are absorbed by the surface each time they collide with it (Kharecha *et al.*, 2005).

4.2. Radiative/Convective model

The R-Cm code is a 1-D cloud-free model with a (log pressure) grid extended from the assumed surface pressure down to a pressure that was set depending on the planetary atmosphere. The program subdivides this range into 101 levels. The time-stepping procedure and the solar (visible/near-IR) portion of the radiation code are from the model of Pavlov *et al.* (2000). The solar code incorporates a δ two-stream scattering algorithm (Toon *et al.*, 1989) to calculate the net absorbed visible and mid IR solar radiation by using four-term, correlated- k coefficients to parameterize absorption by O_3 , CO_2 , H_2O , O_2 , and CH_4 in each of 38 spectral

intervals (Kasting and Ackerman, 1986). Fluxes in the mid IR are calculated with the hemispheric mean two-stream approximation (Toon *et al.*, 1989). Absorption coefficients in the mid and far IR for methane are those derived by Haqq-Misra *et al.* (2008). All gases other than H_2O are considered to be well mixed in the model atmosphere. A moist adiabatic lapse rate is assumed in the model troposphere with a fixed relative humidity following Manabe and Wetherald (1967).

4.3. Simulated atmospheres

We simulated anoxic atmospheres of lifeless, habitable planets with mixing ratios of 0.03 and 0.1 CO_2 . Two planet sizes were tested: $1 M_{\oplus}$ and $5 M_{\oplus}$; a radius of $1.6 R_{\oplus}$ for the $5 M_{\oplus}$ planet was calculated by using the mass-radius relationship of Valencia *et al.* (2007b) for a rocky planet (with a

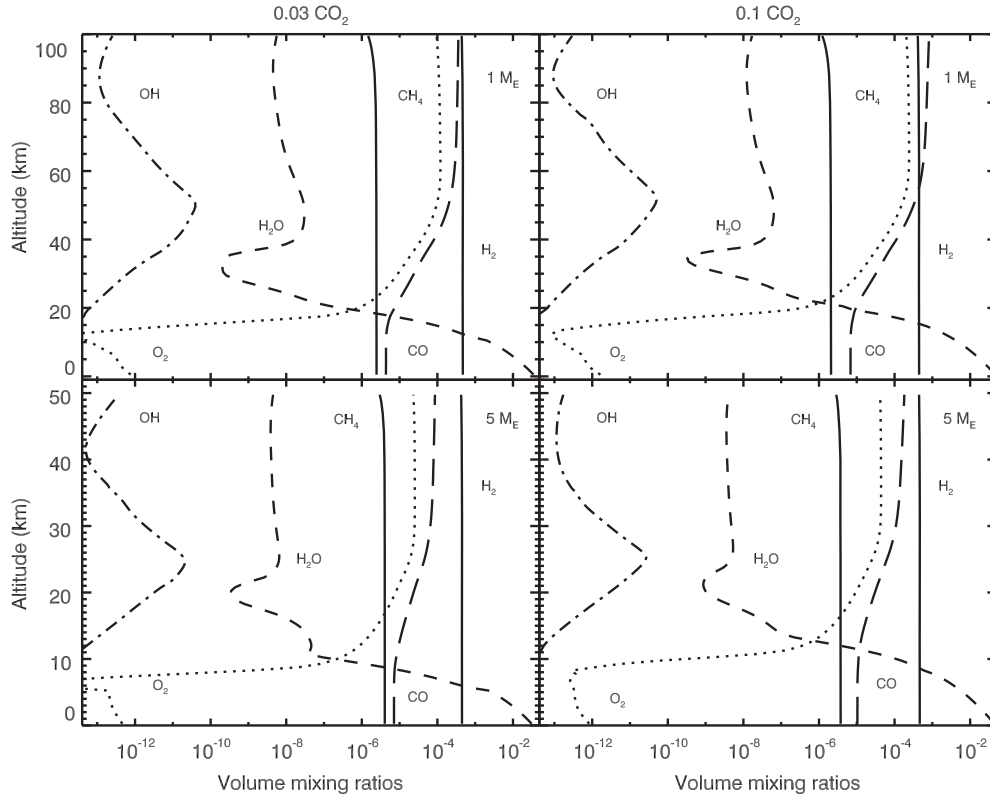


FIG. 2. Mixing ratios of the most relevant chemical species for the simulated atmospheres.

ABIOTIC PRODUCTION OF METHANE IN TERRESTRIAL PLANETS

7

TABLE 4. REDOX BUDGET FOR THE SIMULATED ATMOSPHERES (SEE TEXT EQS. 8–12)

Compound	H_{coeff}	$1 M_{\oplus}$		$5 M_{\oplus}$	
		$0.03 CO_2$	$0.1 CO_2$	$0.03 CO_2$	$0.1 CO_2$
H ₂ production					
H	0.5	5.208×10^5	4.762×10^5	1.398×10^5	1.491×10^5
CO	1.0	-2.389×10^2	1.426×10^2	-2.169×10^1	-8.026×10^1
HCO	1.5	3.663×10^6	5.996×10^6	6.843×10^6	1.372×10^7
H ₂ CO	2.0	2.760×10^7	6.595×10^7	8.302×10^7	4.980×10^8
CH ₃	3.5	2.642×10^6	1.573×10^6	5.067×10^6	2.380×10^6
C ₂ H ₆	7.0	-1.009	6.819×10^{-2}	-2.734×10^{-2}	-9.842×10^{-2}
SO	1.0	5.647×10^6	4.956×10^6	5.537×10^6	4.271×10^6
Φ_{prod}		4.007×10^7	7.895×10^7	1.006×10^8	5.185×10^8
Reduced volcanic species					
H ₂	1.0	4.477×10^1	-5.501	-8.141	9.493
$F(CH_4)$	4.0	2.270×10^9	2.720×10^9	5.200×10^9	5.200×10^9
$\Phi(H_2)$		8.600×10^9	8.600×10^9	1.700×10^{10}	1.700×10^{10}
Φ_{volc}		1.132×10^{10}	1.132×10^{10}	2.220×10^{10}	2.220×10^{10}
Total H ₂ production		1.136×10^{10}	1.140×10^{10}	2.230×10^{10}	2.272×10^{10}
H ₂ loss					
O	-1.0	-3.699×10^3	-6.927×10^3	-8.931×10^2	-2.201×10^3
O ₂	-2.0	-5.196×10^3	-1.103×10^4	-6.057×10^3	-1.073×10^4
OH	-0.5	-1.977×10^3	-1.452×10^3	-1.366×10^3	-1.203×10^3
HO ₂	-1.5	-1.173×10^3	-4.673×10^3	-2.513×10^3	-1.217×10^4
H ₂ O ₂	-1.0	-2.273	-2.483×10^3	-2.026	-6.825
O ₃	-3.0	-6.048×10^{-4}	-2.404×10^{-3}	-2.998×10^{-4}	-1.353×10^{-3}
NO	-1.0	-3.798×10^2	-7.982×10^2	-1.200×10^2	-3.769×10^2
NO ₂	-2.0	-3.734×10^{-4}	-4.720×10^{-3}	-9.372×10^{-5}	-5.896×10^{-2}
HNO	-0.5	-1.408×10^8	-2.457×10^8	-1.929×10^8	-4.368×10^8
H ₂ SO ₄	-1.0	-1.099×10^5	-1.656×10^5	-8.891×10^4	-6.232×10^5
SO _{4AER}	-1.0	-1.116×10^8	-7.708×10^7	-1.934×10^8	-1.167×10^8
Φ_{loss}		-2.525×10^8	-3.230×10^8	-3.863×10^8	-5.541×10^8
$\Phi_{esc}(H_2)$		1.144×10^{10}	1.153×10^{10}	2.216×10^{10}	2.217×10^{10}
Total H ₂ loss		1.170×10^{10}	1.186×10^{10}	2.255×10^{10}	2.272×10^{10}
H ₂ balance		2.875×10^{-2}	3.850×10^{-2}	1.087×10^{-2}	1.748×10^{-4}

similar Fe/Si ratio to Earth) with a 10% water content. The atmospheric surface pressure was scaled with the planet's gravity; therefore, the surface pressures were 1 and 2 bar for the $1 M_{\oplus}$ and $5 M_{\oplus}$ planets, respectively.

The planets were located at 1.15 AU from the Sun, where the solar flux is $0.75 S_0$, with S_0 the solar constant (the flux that is received at the top of the present Earth atmosphere). We choose these atmospheres as illustrative examples of how much methane would exist in the planetary atmosphere given the calculated fluxes of this compound produced by serpentinization. Our choice of stellar distance is the result of considering that (1) closer distances between the planet and the star will mean higher surface temperatures and higher UV stellar fluxes, which are both detrimental to the methane abundance; (2) being near the outer limit of the habitable zone ($0.53 S_0$, 1.37 AU, Table III in Kasting *et al.*, 1993) requires the inclusion of CO₂ cloud condensation in the R-Cm, a process which is presently not included in the model.

The climate model uses a pressure grid that is "translated" to an altitude grid to transfer the calculated temperature profile to the photochemical model. For the minimum pressures ($\sim 10^{-6}$ bar) that the R-Cm code is able to manage, the atmosphere altitudes are ~ 70 km for planets with $1 M_{\oplus}$ and ~ 35 km for planets with $5 M_{\oplus}$. The temperatures above those altitudes were considered constant and equal to the last upper value calculated by the R-Cm. Temperature profiles

were calculated by using the Manabe-Wetherald relative humidity profile (Manabe and Wetherald, 1967), with an O₂ mixing ratio of 10^{-15} and no O₃. Carbon dioxide was included by using the selected mixing ratios of 0.03 and 0.1. The first temperature profile was created with a guess value for the CH₄ mixing ratio, and after running the 1D-Pm code to equilibrium, a new temperature profile was calculated with the CH₄ mixing ratio computed by the 1D-Pm code. This process was not repeated unless the change for the methane mixing ratio was larger than a factor of 2.

Boundary surface conditions in the photochemical model were as follows: a fixed deposition velocity for CO, $v_{dep}(CO) = 1 \times 10^{-8}$ cm s⁻¹, and a fixed velocity deposition for H₂ equal to zero; both values are consistent with calculations for an abiotic planet (Kharecha *et al.*, 2005). The methane lower boundary condition was set as a fixed surface flux with the values calculated for maximum production by serpentinization. Table 3 presents the relevant parameters for the modeled atmospheres.

4.4. Abundance of atmospheric methane

Table 3 presents the atmospheric methane abundance obtained for the simulated atmospheres. Mixing ratios obtained by the photochemical model for the most important chemical species are presented in Fig. 2. For all cases,

TABLE 5. ABUNDANCES OF PRINCIPAL CONSTITUENTS IN HYDROTHERMAL VENT FLUXES (TIVEY, 2007), COMPARED WITH ABUNDANCES CALCULATED BY OUR MODEL

	Mid-ocean ridge		Back-arc basin		Rainbow		Lost City	
	Observed	Our model	Observed	Our model	Observed	Our model	Observed	Our model
T (°C)	≤ 405	405	278–334	306	365	365	≤ 91	91
H ₂ (mol m ⁻³)	5 × 10 ⁻⁴ to 38	1.3 × 10 ⁻²	0.035–0.5	460	13	8.1	< 1–15	1 × 10 ⁻⁷
CO ₂ (mol m ⁻³)	3.56–39.9	16.1	14.4–200	1.8 × 10 ⁻⁸	—	1.9 × 10 ⁻⁸	—	18.2
CH ₄ (mol m ⁻³)	7 × 10 ⁻³ to 2.58	2.56	5 × 10 ⁻¹⁰ –10 ⁻²	18.8	0.13–2.2	18.7	1–2	0.5

methane was lower than 5 ppmv. The redox budget was conserved in all cases as shown in Table 4.

5. Discussion

Oze *et al.* (2012) proposed that H₂/CH₄ ratios larger than 40 indicate the absence of biological sources of methane based on serpentinization experiments with a water/rock ratio of 2.5 and an analysis of several hydrothermal vent systems with and without methanogens. In our model (H₂/CH₄) ~ 13, and in order to achieve the ratio proposed by these authors, we need to assume that CO₂ is limited to 18.75 mol m⁻³ instead of 50 mol m⁻³. This is consistent with the scenario we have proposed, in which CO₂ is the limiting reactant for methane formation, regardless of its abundance in the planetary crust and mantle.

We tested our model by comparing the calculated production of CO₂, H₂, and CH₄ with those measured in hydrothermal vent systems. We used a CO₂ concentration of 18.75 mol m⁻³ given that 50 mol m⁻³ is a maximum that is not usually achieved in Earth's hydrothermal vent systems (see Section 2.1.3). Table 5 shows a comparison between the measured values and our model for CO₂, H₂, and CH₄ in four hydrothermal vent systems. The measured temperature in Table 4 was used as an input for our model. The other parameters used in our model were as follows: 6 wt % FeO in the crust, crust density of 3 × 10⁶ g m⁻³, grain size of 70 μm, and 26.4 mol m⁻³ available to participate in serpentinization.

The hydrothermal vent systems that are best reproduced by our model are those in the mid-ocean ridge. This is something we expect because we used the average iron abundance measured in those systems. Insular arc systems are mainly found in the west margin of the Pacific Ocean, and they are associated with subduction zones (Pearce and Stern, 2006; Martínez *et al.*, 2007), in which the ocean crust is mainly composed of Si- and Al-rich felsic rocks (Martínez *et al.*, 2007) with low Fe (Le Maitre *et al.*, 2002). The lower Fe content explains the smaller concentration of H₂ in those systems, compared to the ones calculated by the model. The Rainbow system is located at the Southeast of the Azores Islands, over the mid-Atlantic Ridge. This system is lying on an ultramafic rock substratum (Douville *et al.*, 2002) that has more Fe than the average mid-ocean ridge systems. Therefore, larger amounts of H₂ are expected to be produced in these systems.

Previous work has estimated abiotic methane production rates of 10¹² mol yr⁻¹ (~ 4 × 10⁹ molecules cm⁻² s⁻¹) (Kasting and Catling, 2003; Segura *et al.*, 2007). According to our model, the FeO needed to achieve those methane fluxes is 1.4 × 10¹³ mol yr⁻¹, while Earth only generates 9.1 × 10¹² mol yr⁻¹.

This means that a methane flux of 10¹² mol yr⁻¹ may not be sustained with the current crust spreading rates.

The results obtained here for the atmospheric abundance of methane may not apply to habitable planets around main sequence M stars (M dwarfs), where the sinks of methane are perturbed due to the particular UV radiation emitted by these stars (Segura *et al.*, 2005). Simulations by Domagal-Goldman *et al.* (2011) for atmospheres with 0.3 CO₂ showed that, for a surface methane flux of 7 × 10¹⁰ molecules cm⁻² s⁻¹, methane atmospheric abundances were ~ 3 times larger for planets around M dwarfs than for a planet irradiated by the Sun.

6. Conclusions

The methane production for terrestrial planets was estimated by considering geological processes that occur within hydrothermal vent systems, linked to crust spreading centers, and estimating the kinetic properties of the main reactions involved in CH₄ production by serpentinization. Hydrogen production by serpentinization was calculated as a function of the available FeO in the crust, given the present spreading rates. Carbon dioxide is the limiting reactant for methane formation because it is highly depleted in aqueous form in hydrothermal vent systems. We estimated maximum surface CH₄ fluxes of 6.8 × 10⁸ and 1.3 × 10⁹ molecules cm⁻² s⁻¹ for rocky planets with 1 M_⊕ and 5 M_⊕, respectively. Using a 1-D photochemical model, we simulated poor- and rich-CO₂ atmospheres to calculate atmospheric CH₄ mixing ratios. The resulting abundances were 2.5 × 10⁻⁶ and 2.1 × 10⁻⁶ for 1 M_⊕ planets and 4.1 × 10⁻⁶ and 3.7 × 10⁻⁶ for 5 M_⊕ planets.

We have shown that low atmospheric concentrations of methane may be produced by serpentinization. For habitable planets with N₂-CO₂ atmospheres, concentrations of methane larger than 10 ppmv may indicate the presence of life.

Acknowledgments

We thank Norman Sleep and an anonymous referee for their constructive suggestions that greatly improved this work. We acknowledge support from the Universidad Nacional Autónoma de México grant DGAPA PAPIIT IN119709-3. This work was also performed as part of the NASA Astrobiology Institute's Virtual Planetary Laboratory Lead Team, supported by the NASA Astrobiology Institute under Cooperative Agreement Notice NNH05ZDA001C.

Author Disclosure Statement

No competing financial interests exist.

Abbreviations

1D-Pm, 1-D photochemical model; R-Cm, 1-D radiative/convective model.

References

- Atreya, S.K., Adams, E.Y., Niemann, H.B., Demick-Montelara, J.E., Owen, T.C., Fulchignoni, M., Ferri, F., and Wilson, E.H. (2006) Titan's methane cycle. *Planet Space Sci* 54:1177–1187.
- Bach, W., Paulick, H., Garrido, C.J., Ildefonse, B., Meurer, W.P., and Humphris, S.E. (2006) Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophys Res Lett* 33:4–7.
- Basaltic Volcanism Study Project. (1981) *Basaltic Volcanism on the Terrestrial Planets*, Pergamon Press, New York.
- Brewer, P.G., Friederich, G., Peltzer, E.T., and Orr, F.M.J. (1999) Direct experiments on the ocean disposal of fossil fuel CO₂. *Science* 284:943–945.
- Brewer, P.G., Peltzer, E.T., Friederich, G., Aya, I., and Yamane, K. (2000) Experiments on the ocean sequestration of fossil fuel CO₂: pH measurement and hydrate formation. *Mar Chem* 72:83–93.
- Brewer, P.G., Peltzer, E.T., Friederich, G., and Rehder, G. (2002) Experimental determination of the fate of rising CO₂ droplets in seawater. *Environ Sci Technol* 36:5441–5446.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., and Holm, N. (2002) Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow Hydrothermal Field (36°14'N, MAR). *Chem Geol* 191:345–359.
- Cogné, J.-P. and Humler, E. (2004) Temporal variation of oceanic spreading and crustal production rates during the last 180 My. *Earth Planet Sci Lett* 227:427–439.
- Condie, K.C. (1997). *Plate Tectonics and Crustal Evolution*, Elsevier, Boston.
- Deming, D., Seager, S., Winn, J., Miller-Ricci, E., Clampin, M., Lindler, D., Greene, T., Charbonneau, D., Laughlin, G., Ricker, G., Latham, D., and Ennico, K. (2009) Discovery and characterization of transiting super Earths using an all-sky transit survey and follow-up by the James Webb Space Telescope. *Publ Astron Soc Pac* 121:952–967.
- Des Marais, D.J., Harwit, M.O., Jucks, K.W., Kasting, J.F., Lin, D.N.C., Lunine, J.I., Schneider, J., Seager, S., Traub, W.A., and Woolf, N.J. (2002) Remote sensing of planetary properties and biosignatures on extrasolar terrestrial planets. *Astrobiology* 2:153–181.
- Domagal-Goldman, S.D., Meadows, V.S., Claire, M.W., and Kasting, J.F. (2011) Using biogenic sulfur gases as remotely detectable biosignatures on anoxic planets. *Astrobiology* 11:419–441.
- Douville, E.C., Charlou, J.L., Oelkers, E.H., Bienvenu, P., Jove, C.F., Donval, J.P., Fouquet, Y., Prieur, D., and Appriou, P. (2002) The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chem Geol* 184:37–48.
- Fiebig, J., Woodland, A., Spangenberg, J., and Oschmann, W. (2007) Natural evidence for rapid abiogenic hydrothermal generation of CH₄. *Geochim Cosmochim Acta* 71:3028–3039.
- Fischer, T.P. (2008) Fluxes of volatiles (H₂O, CO₂, N₂, Cl, F) from arc volcanoes. *Geochim J* 42:21–38.
- Haase, K.M., Petersen, S., Koschinsky, A., Seifert, R., Devvey, C.W., Keir, R., Lackschewitz, K.S., Melchert, B., Perner, M., Schmale, O., Söling, J., Dübiller, N., Zielinski, F., Fretzdorff, S., Garbe-Schönberg, C.-D., Westernstroer, U., German, C.R., Shank, T.M., Yoerger, D., Giere, O., Küver, J., Marbler, H., Mawick, J., Mertens, C., Stöber, U., Walter, M., Ostertag-Henning, C., Paulick, H., Peters, M., Strauss, H., Sander, S., Stecher, J., Warmuth, M., and Weber, S. (2009) Fluid compositions and mineralogy of precipitates from Mid Atlantic Ridge hydrothermal vents at 4°48'S. doi:10.1594/PAN-GAEA.727454.
- Haqq-Misra, J.D., Domagal-Goldman, S.D., Kasting, P.J., and Kasting, J.F. (2008) A revised, hazy methane greenhouse for the Archean Earth. *Astrobiology* 8:1127–1137.
- Hirschmann, M.M. and Dasgupta, R. (2009) The H/C ratios of Earth's near surface and deep reservoirs, and the consequences for deep Earth volatile cycles. *Chem Geol* 262:4–16.
- Holser, W.T., Schidlowski, M., Mackenzie, F.T., and Maynard, J.B. (1988) Geochemical cycles of carbon and sulfur. In *Chemical Cycles in the Evolution of the Earth*, edited by C.B. Gregor, R.M. Garrels, F.T. Mackenzie, and J.B. Maynard, Wiley, New York, pp 105–173.
- Hyndman, R.D. and Peacock, S.M. (2003) Serpentinization of the forearc mantle. *Earth Planet Sci Lett* 212:417–432.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., and Helgeson, H.C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molar thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar, and 0 to 1000°C. *Comput Geosci* 18:899–947.
- Jones, L.C., Rosenbauer, R., Goldsmith, J.I., and Oze, C. (2010) Carbonate control of H₂ and CH₄ production in serpentinization systems at elevated P-Ts. *Geophys Res Lett* 37:1–6.
- Kaltenegger, L., Fridlund, M., and Kasting, J.F. (2002) Review on habitability and biomarkers. In *ESA Special Publication: Earth-like Planets and Moons*, edited by B.H. Foing and B. Battrick, ESA Publications Division, Noordwijk, the Netherlands, pp 277–282.
- Kasting, J.F. and Ackerman, T.P. (1986) Climatic consequences of very high CO₂ levels in the Earth's early atmosphere. *Science* 234:1383–1385.
- Kasting, J.F. and Brown, L.L. (1998) Setting the stage: The early atmosphere as a source of biogenic compounds. In *The Molecular Origins of Life: Assembling the Pieces of the Puzzle*, edited by A. Brack, Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp 35–56.
- Kasting, J.F. and Catling, D. (2003) Evolution of a habitable planet. *Annu Rev Astron Astrophys* 41:429–463.
- Kasting, J.F., Whitmire, D.P., and Reynolds, R.T. (1993) Habitable zones around main sequence stars. *Icarus* 101:108–128.
- Kawahata, H. and Scott, S.D. (1990) Strontium isotopes and water-rock interaction of the Agrokippia "B" stockwork deposit in the Troodos ophiolite, Cyprus: a fossil seafloor ore body. *Geochem J* 24:349–356.
- Kelemen, P.B. and Matter, J.M. (2008) *In situ* carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proc Natl Acad Sci USA* 105:17295–17300.
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Früh-Green, G.L., Dana, R., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A.S., Brazelton, W.J., Roe, K., Elend, M.J., Delacour, A., Bernasconi, S.M., Lilley, M.D., Baross, J.A., Summons, R.E., and Sylva, S.P. (2005) A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal vent field. *Science* 307:1428–1434.
- Kharecha, P., Kasting, J.F., and Siefert, J. (2005) A coupled atmosphere-ecosystem model of the early Archean Earth. *Geobiology* 3:53–73.
- Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M.J., Bonin, B., and Bateman, P. (2002) *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

- Lovelock, J.E. (1965) A physical basis for life detection experiments. *Nature* 207:568–570.
- Lupton, J., Butterfield, D., Lilley, M., Evans, L., Nakamura, K., Chadwick, W., Resing, J., Embley, R., Olson, E., Proskurowski, G., Baker, E., de Ronde, C., Roe, K., Greene, R., Lebon, G., and Young, C. (2006) Submarine venting of liquid carbon dioxide on a Mariana Arc volcano. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7:1–20.
- Lupton, J., Lilley, M., Butterfield, D., Evans, L., Embley, R., Massoth, G., Christenson, B., Nakamura, K., and Schmidt, M. (2008) Venting of a separate CO₂-rich gas phase from submarine arc volcanoes: examples from the Mariana and Tonga-Kermadec arcs. *J Geophys Res* 113:B08S12.
- Manabe, S. and Wetherald, R.T. (1967) Thermal equilibrium of the atmosphere with a given distribution of relative humidity. *Journal of the Atmospheric Sciences* 24:241–259.
- Martin, B. and Fyfe, W.S. (1970) Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chem Geol* 6:185–202.
- Martínez, F., Okino, K., Ohara, Y., Reysenbush, A.-L., and Goffredi, S.K. (2007) Back-arc basins. *Oceanography* 20:116–127.
- Marty, B. and Tolstikhin, I.N. (1998) CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. *Chem Geol* 145:233–248.
- McCullom, T.M. and Seewald, J.S. (2001) A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochim Cosmochim Acta* 65:3769–3778.
- McCullom, T.M., Ritter, G., and Simoneit, B.R. (1999) Lipid synthesis under hydrothermal conditions by Fischer-Tropsch-type reactions. *Orig Life Evol Biosph* 29:153–166.
- Macdonald, K.C. (2001) Seafloor spreading: mid-ocean ridge tectonics. In *Encyclopedia of Ocean Sciences*, edited by J. Steele, S. Thorpe, and K. Turekian, Academic Press, San Diego, pp 1798–1813.
- Meadows, V.S. (2006) Modeling the diversity of extrasolar terrestrial planets. In *Direct Imaging of Exoplanets: Science & Techniques*, Proceedings of the 200th colloquium of the International Astronomical Union held in Villefranche sur Mer, France, October 3–7, 2005, edited by C. Aime and F. Vakili, Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp 25–34.
- Morse, J.W., Arvidson, R.S., and Lüttge, A. (2007) Calcium carbonate formation and dissolution. *Chem Rev* 107:342–381.
- Oze, C., Jones, L.C., Goldsmith, J.I., and Rosenbauer, R.J. (2012) Differentiating biotic from abiotic methane genesis in hydrothermally active planetary surfaces. *Proc Natl Acad Sci USA* 109:9750–9754.
- Pavlov, A.A. and Kasting, J.F. (2002) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology* 2:27–41.
- Pavlov, A.A., Kasting, J.F., Brown, L.L., Rages, K.A., and Freedman, R. (2000) Greenhouse warming by CH₄ in the atmosphere of early Earth. *J Geophys Res* 105:11981–11990.
- Pearce, J.A. and Stern, R.J. (2006) Origin of back-arc basin magmas: trace element and isotope perspectives. In *Back-Arc Spreading Systems: Geological, Biological, Chemical, and Physical Interactions*, edited by D.M. Christie, C.R. Fisher, S.-M. Lee, and S. Givens, American Geophysical Union, Washington, DC, pp 63–86.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Kelley, D.S., and Olson, E.J. (2006) Low temperature volatile production at the Lost City hydrothermal field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chem Geol* 229:331–343.
- Rudge, J.F., Kelemen, P.B., and Spiegelman, M. (2010) A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite. *Earth Planet Sci Lett* 291:215–227.
- Sagan, C., Thompson, W.R., Carlson, R., Gurnett, D., and Hord, C. (1993) A search for life on Earth from the Galileo spacecraft. *Nature* 365:715–721.
- Sakai, H., Gamo, T., Kim, E.-S., Tsutsumi, M., Tanaka, T., Ishibashi, J., Wakita, H., Yamano, M., and Oomori, T. (1990) Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa Trough backarc basin. *Science* 248:1093–1096.
- Segura, A. and Kaltenecker, L. (2010) Search for habitable planets. In *Astrobiology: Emergence, Search and Detection of Life*, edited by V.A. Basiuk, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, pp 341–358.
- Segura, A., Kasting, J.F., Meadows, V., Cohen, M., Scalzo, J., Crisp, D., Butler, R.A.H., and Tinetti, G. (2005) Biosignatures from Earth-like planets around M dwarfs. *Astrobiology* 5:706–725.
- Segura, A., Meadows, V.S., Kasting, J.F., Crisp, D., and Cohen, M. (2007) Abiotic formation of O₂ and O₃ in high-CO₂ terrestrial atmospheres. *Astron Astrophys* 472:665–679.
- Siegenthaler, U. and Sarmiento, J.L. (1993) Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature* 365:119–125.
- Sleep, N.H., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R.G., and Bird, D.K. (2004) H₂-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proc Natl Acad Sci USA* 101:12818–12823.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publication, Oxford.
- Tessenyi, M., Ollivier, M., Tinetti, G., Beaulieu, J.P., Coudé du Foresto, V., Encrenaz, T., Micela, G., Swinyard, B., Ribas, I., Aylward, A., Tennyson, J., Swain, M.R., Sozzetti, A., Vasisht, G., and Deroo, P. (2012) Characterizing the atmospheres of transiting planets with a dedicated space telescope. *Astrophys J* 746, doi:10.1088/0004-637X/746/1/45.
- Tivey, M.K. (2007) Generation of seafloor hydrothermal vent fluids and associated mineral deposits. *Oceanography* 20:50–65.
- Toon, O.B., McKay, C.P., Ackerman, T.P., and Santhanam, K. (1989) Rapid calculation of radiative heating rates and photodissociation rates in inhomogeneous multiple scattering atmospheres. *J Geophys Res* 94:16287–16301.
- Valencia, D., O'Connell, R.J., and Sasselov, D.D. (2007a) Inevitability of plate tectonics on super-Earths. *Astrophys J* 670:L45–L48.
- Valencia, D., Sasselov, D.D., and O'Connell, R.J. (2007b) Detailed models of super-Earths: how well can we infer bulk properties? *Astrophys J* 665:1413–1420.
- Walker, J.C.G. (1977) *Evolution of the Atmosphere*, Macmillan, New York.
- Zahnle, K., Schaefer, L., and Fegley, B. (2010) Earth's earliest atmospheres. *Cold Spring Harb Perspect Biol* 2, doi: 10.1101/cshperspect.a004895.

Address correspondence to:

Antígona Segura
 Instituto de Ciencias Nucleares
 Universidad Nacional Autónoma de México
 Circuito exterior C.U.
 A. Postal 70-543
 Coyoacán
 C. P. 04510
 México D.F.
 México

E-mail: antigona@nucleares.unam.mx

Submitted 16 January 2012

Accepted 20 February 2013

Índice de Tablas

1. Clasificación espectral de las estrellas.....	13
2. Planetas potencialmente habitables.....	26
3. Fotólisis de O ₃	32
4. Sumideros de CH ₄ en Marte.....	36
5. Reacciones de formación de CH ₄ en los planetas externos.....	37
6. Fuentes de metano terrestre.....	43
7. Descomposición de CH ₄ por el ·OH.....	51
8. Variables planetarias.....	61
9. Variación de especies.....	67
10. Coeficientes γ_i	75
11. Flujos superficiales máximos.....	90
12. Índices H ₂ /CH ₄ máximos.....	93
13. Tasas de mezclado superficial de CH ₄	95
14. Balance redox de las atmósferas ensayadas.....	96
15. Mediciones de la composición de fluidos de ventilas hidrotermales con diferentes condiciones.....	106
16. Parámetros usados por nuestro modelo para reproducir sistemas hidrotermales naturales.....	106
17. Resultados obtenidos por nuestro modelo.....	106

Índice de figuras

1. Efecto Invernadero.....	16
2. Evolución de las bioseñales en la Tierra.....	30
3. Metano	34
4. Distribución de metano en la atmósfera terrestre	40
5. Variaciones de CH ₄ atmosférico	41
6. Abundancia de CH ₄ atmosférico.....	41
7. Sistemas hidrotermales oceánicos.....	48
8. La Tierra en diferentes eras.....	52
9. Diferentes espectros solares.....	54
10. Vista esquemática del escenario propuesto.....	56
11. Variación de K respecto a la temperatura	66
12. División de capas en el modelo fotoquímico.....	71
13. Tasa de regeneración de FeO	80
14. Velocidad de formación de H ₂	81
15. Formación de H ₂ a 260 °C.....	82
16. Producción de H ₂ con diferentes abundancias de FeO	83
17. Flujos superficiales de H ₂	84
18. Constante de equilibrio de la reacción de formación de H ₂	85
19. Constantes de equilibrio químico para la formación de CH ₄	87
20. Rendimientos de reacción para la formación de CH ₄	88
21. Flujos estimados en un ambiente idealizado.....	91
22. Flujos estimados en ambientes con fuentes máximas posibles.....	92

23. Flujos estimados en ambientes con CO ₂ limitado.....	94
24. Abundancias de CH ₄ atmosférico en planetas de 1M _⊕	97
25. Abundancias de CH ₄ atmosférico en planetas de 5M _⊕	98
26. Flujos superficiales de H ₂ con diferentes velocidades de convección	103

