



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**FORMACIÓN DE NITRATOS POR IMPACTOS DURANTE  
EL PERIODO NOACHIANO DE MARTE**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Xavier Walls Pérez**

**Ciudad Universitaria, Ciudad de México, Junio 2017**



Instituto de  
Ciencias  
Nucleares  
UNAM





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dra. Olivia Zamora Martínez

**VOCAL:** M en C. José Guadalupe de la Rosa Canales

**SECRETARIO:** Dr. Rafael Navarro González

**1er. Suplente:** Q.A. Joaquín Preza de la Vega

**2º Suplente:** M en C. Elizabeth Reyes López

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios,  
Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M.**

**Asesor del Tema:** \_\_\_\_\_

**Dr. Rafael Navarro González**

**Sustentante:** \_\_\_\_\_

**Xavier Walls Pérez**

El presente trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Rafael Navarro González, con el apoyo de los proyectos DGAPA IN109416, PAPIME PE103216, y CONACYT 220626, así como una beca de Ayudante de Investigador otorgada por CONACYT con número de expediente de investigador 8753 y de ayudante 13888.

## Agradecimientos

Al pueblo de México, porque gracias a su trabajo y esfuerzo pude gozar de una educación de excelencia.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en particular a la Facultad de Química por brindarme la mejor educación que podría recibir en el área de la Química.

Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, por todas las oportunidades que me ha brindado al formar parte de él como alumno asociado.

Al Dr. Rafael Navarro González, es un honor formar parte del equipo de trabajo de uno de los científicos mexicanos más importantes de la actualidad. Más allá de su asesoría en este proyecto le agradezco por enseñarme a ver la ciencia desde otro punto de vista.

Al M. en C. José Guadalupe de la Rosa Canales, por todo el aprendizaje brindado en el manejo de equipos analíticos, además de todo el tiempo empleado y el apoyo brindado en la revisión de este documento.

A la próxima M. en C. Paola Molina Sevilla, tanto por su apoyo académico como personal en mi estancia en el laboratorio, además de todo el tiempo empleado y los consejos aportados para la mejoría de este documento.

A la Dra. Teresa Pi Puig, por el amplio conocimiento brindado acerca de la técnica de difracción de rayos, su disposición y apoyo en todo momento y la revisión de este documento a pesar de no ser su responsabilidad.

A la Dra. Olivia Zamora Martínez, por todas las valiosas recomendaciones hechas al presente trabajo además del tiempo empleado para poder concluirlo.

A la M. en C. Elizabeth Reyes López, por aportar más de lo que era necesario en la revisión de este trabajo.

A la Dra. María del Carmen Álvarez-Buylla Rocas, por ayudarme a tomar el rumbo en mi carrera profesional y enseñarme lo que hay detrás de los proyectos de un laboratorio.

A la Dra. Carmen Aláez Versón y al Dr. Luis del Pozo Yauner, por permitirme participar en cursos y proyectos que aportaron conocimientos invaluable para mi formación.

A cada uno de los profesores que aportaron un poco de su conocimiento para que pudiera tener el conocimiento que poseo actualmente.

## Agradecimientos personales

A mi abuelo José, gracias por tomar un papel que no te correspondía. De no ser por ti, no hubiera podido llegar a dónde estoy, ni ser la persona que soy.

A mi mamá, no pude ser educado y formado de una mejor manera. Todos los valores que poseo se deben al cariño y paciencia que has tenido desde el primer día de mi vida.

A mi hermano, por todos los momentos que hemos pasado juntos, desde los juegos cuando éramos más chicos hasta las pláticas que tenemos ahora que somos mayores.

A mi abuela Alicia, por hacerme ver muchas cosas de la vida al crecer y enseñarme, entre otras cosas, a ser un caballero.

A mi tío José por abrirme las puertas en un campo que no había contemplado y así ampliar mis posibilidades como profesionista. Además, te agradezco por ser, junto a mi tía Mónica y mis primas Sofía y Maite, la familia más cercana que tengo y que siempre ha estado ahí para apoyarme en todo momento.

A mi primo José Carlos, por ser, no solo como un hermano mayor para mí, sino también un amigo con quien he compartido numerosas experiencias.

A mis dos grandes amigos de la vida, Junyent y Caro, ustedes saben lo importantes que son para mí.

A mis amigos más cercanos de la facultad: principalmente a los “Q’s” (Aldo, Cris Ocampo, Diego, Ernesto, Isaac, Manolo, Vaitiare, Yolo), Alfredo, Chema, Cristina Jiménez, Gus, Jeannette, Jessica, Karen, Natalia y Pau.

A los amigos con los que he compartido mi estancia en el laboratorio de química de plasmas y estudios planetarios: Alexei, Alfredo, Edgar, Laura, Nacho, Pablo, Paola, Pável, Pepe y Sebastián.

A ti, que compartiste conmigo la felicidad que sentí al entrar a este laboratorio. Y estuviste conmigo cuando las clases aún ocupaban la mayor parte de mi tiempo.

A ti, que estás para apoyarme en el final de este proyecto, si no hubiera sido por ti no hubiera terminado en el tiempo que lo hice, gracias por las noches de desvelos escribiendo y toda la tranquilidad y felicidad que le das a mi vida.

A ti que estás leyendo esto, sea cual sea la razón por la que lo leas, es muy valioso para mí que hayas decidido revisar este trabajo.

# **Índice**

1. Introducción.....	8
1.1. Planteamiento del problema .....	8
1.2. Objetivo General .....	9
1.2.1. Objetivos Particulares .....	9
1.3. Hipótesis .....	10
2. Marco Teórico .....	11
2.1. Características del planeta Marte.....	11
2.2. Evidencia de agua en Marte .....	13
2.3. Requisitos para la vida, importancia del agua en el estudio de Marte .....	16
2.4. Periodos geológicos en Marte.....	18
2.5. El periodo Noachiano.....	25
2.5.1. El sistema que da el nombre al periodo Noachiano .....	25
2.5.2. Subdivisión del periodo Noachiano.....	26
2.5.3. Erosión y redes de valles durante el periodo Noachiano.....	31
2.5.4. Ríos, lagos, mares y océanos durante el periodo Noachiano .....	33
2.5.5. Vulcanismo durante el periodo Noachiano.....	35
2.5.6. Impactos en el periodo Noachiano .....	36
2.5.7. El problema del Sol joven y débil durante el periodo Noachiano.....	37
2.6. Modelos atmosféricos de Marte Primitivo .....	38
2.7. Fijación de Nitrógeno .....	41
2.7.1. Fijación de Nitrógeno en la Tierra .....	41
2.7.2. Fijación de Nitrógeno en Marte .....	43
2.8. El Cloro en Marte .....	45
2.9. Difracción de rayos X .....	46
2.9.1. Principio de la técnica .....	46
2.9.2. Instrumentación de un difractómetro de rayos X.....	48
2.9.3. Método de difracción de polvos .....	53
2.9.4. Cuantificación mediante difracción de rayos X.....	53
3. Procedimiento Experimental.....	56
3.1. Montaje del sistema para simular impactos de cometas.....	56
3.2. Preparación de la atmósfera del periodo Noachiano .....	58

3.3. Simulación de impactos empleando un láser .....	60
3.4. Metodología de análisis .....	62
4. Resultados .....	64
4.1. Experimento preliminar sobre ventana de cloruro de sodio .....	64
4.2. Experimento preliminar con halita de Baja California.....	67
4.3. Análisis de ventana de cloruro de sodio y reactivo de laboratorio.....	68
4.4. Análisis de los posibles productos de la irradiación .....	72
4.5. Productos de la simulación de impactos sobre un cristal de cloruro de sodio dentro de la atmósfera de Marte actual.....	77
4.6. Productos de la simulación de impactos sobre un cristal de cloruro de sodio dentro de la atmósfera de Marte durante el periodo Noachiano .....	80
4.7. Comparación de los productos de la simulación de impactos.....	83
5. Discusión.....	86
6. Conclusiones.....	88
7. Perspectivas.....	89
8. Bibliografía .....	91

# **1. Introducción**

## **1.1. Planteamiento del problema**

A pesar de que Marte posee hoy en día características distintas a la Tierra<sup>1</sup>, en el pasado, ambos planetas pudieron tener un ambiente similar, permitiendo dar origen a la vida<sup>16</sup>, esto probablemente ocurrió en el periodo Noachiano, el cual se caracteriza por la presencia de agua líquida<sup>33</sup>, vulcanismo<sup>43</sup> e impactos de asteroides y/o cometas<sup>45</sup>. Durante ese periodo la atmósfera de Marte probablemente estaba compuesta principalmente por nitrógeno y dióxido de carbono<sup>60, 64</sup>, lo cual podría haber permitido que el nitrógeno fuera fijado en el suelo abióticamente, generando condiciones para que la vida pudiera surgir en este planeta.

Con base en los conocimientos adquiridos hasta la fecha sobre la fijación de nitrógeno en la Tierra, se han realizado estudios donde se propone que las descargas eléctricas como relámpagos y/o los impactos de asteroides pudieron ser la fuente de energía necesaria para que el nitrógeno de la atmósfera marciana reaccionara formando óxidos de nitrógeno en fase gaseosa<sup>63,64</sup>, los cuales, al disolverse en agua, pasan a formar nitratos y nitritos.

Por otro lado, las más recientes misiones espaciales, principalmente el *Mars Science Laboratory (MSL)* comúnmente referido como "*Curiosity*" han dado indicios que existe una estrecha relación entre los nitratos y percloratos<sup>67</sup>, e incluso que podrían haberse formado al mismo tiempo en la superficie marciana. Algunos percloratos datan del periodo Noachiano<sup>75</sup>, y se ha propuesto que, en la actualidad,

estas especies se forman en la atmósfera de Marte mediante reacciones de radicales libre de compuestos clorados<sup>76,77</sup>. Sin embargo, este mecanismo no permite explicar cómo se formaron los percloratos hace miles de millones de años, por lo cual se propone que los impactos durante el Noachiano pudieron ser responsables de la formación tanto de los nitratos como de los percloratos.

En el presente trabajo se ha propuesto que los impactos de asteroides fueron una de las principales fuentes de energía necesarias para la fijación del nitrógeno en la atmósfera de Marte, ya que fueron frecuentes durante el periodo Noachiano; e incluso se propone que la presencia de agua líquida no es necesaria para la formación de nitratos. Haciendo la consideración que el material impactado es rico en compuestos clorados, se pretende establecer si las condiciones durante ese periodo también fueron adecuadas para la formación de percloratos.

## **1.2. Objetivo General**

Estudiar la producción de compuestos nitrogenados y clorados en un material con un alto contenido de cloro por medio de la simulación de impactos de cometas y/o asteroides en una atmosfera simulada de Marte correspondiente al periodo Noachiano, la cual probablemente estaba compuesta por nitrógeno y dióxido de carbono (33.3 y 66.7% respectivamente).

### *1.2.1. Objetivos Particulares*

- Determinar la producción de compuestos nitrogenados y clorados generados mediante ablación láser, los cuales simulan impactos de cometas y/o

asteroides sobre un cristal de cloruro de sodio, dentro de una atmósfera simulada de Marte primitivo.

- Determinar posibles diferencias en la producción de nitratos y percloratos comparando las condiciones atmosféricas de los periodos Noachiano y actual de Marte.

### **1.3. Hipótesis**

Se plantea la producción de compuestos nitrogenados y clorados por medio de la ablación láser, la cual simula la caída de cometas y asteroides en presencia de una atmosfera de Marte primitivo, utilizando un material con alto contenido de cloro, se predice que la producción de compuestos nitrogenados será mayor en las condiciones del periodo Noachiano, ya que la atmósfera era más densa y con un mayor contenido de nitrógeno en comparación con la atmósfera actual; mientras que en la atmosfera marciana actual, se predice una mayor producción compuestos altamente oxidados de cloro, pues está posee un mayor contenido de dióxido de carbono que puede fragmentarse en monóxido de carbono y oxígeno, este último, favorecería la oxidación del cloro.

## **2. Marco Teórico**

### **2.1. Características del planeta Marte**

Marte es el cuarto planeta de nuestro Sistema Solar. Al igual que la Tierra, Marte es un planeta rocoso. Ambos planetas poseen características similares, como la velocidad orbital, la longitud de sus días y su oblicuidad<sup>1</sup>. Sin embargo, a simple vista, Marte tiene una apariencia muy distinta a la Tierra, ya que posee una coloración rojiza, característica que se debe a un elevado contenido de hierro en su superficie<sup>2,3</sup>. Además, es muy probable que ambos planetas se hayan formado en distintas partes del Sistema Solar; la evidencia puede encontrarse en la composición elemental<sup>4,5</sup> e isotópica<sup>6</sup> de la Tierra comparada con las meteoritas marcianas.

Se han desarrollado modelos matemáticos que explican la formación de Marte, uno de los más importantes es el modelo del “Grand Tack,”<sup>7</sup> donde se propone que Júpiter llevó a cabo una migración de dos fases antes de formarse por completo; la importancia de este modelo radica, en que permitió explicar el pequeño tamaño Marte y la masa que posee, ya que esta migración permite resolver el problema de su formación, siendo que fue el primero en lograrlo. Modelos matemáticos posteriores basados en éste indican que Marte y la Tierra se formaron en lugares distintos del Sistema Solar<sup>8</sup>.

No es necesario remontarnos al origen del Sistema Solar para notar la diferencia que hay entre la Tierra y Marte. La Tierra es 9.3 veces más masiva que Marte y 1.4 veces más densa<sup>1</sup> lo cual ocasiona que la aceleración de la gravedad de la Tierra sea casi tres veces mayor que en Marte<sup>1</sup>. Además, la composición

atmosférica entre los planetas difiere significativamente ya que los análisis realizados por el *Mars Science Laboratory (MSL)* comúnmente referido como “*Curiosity*” establecen que la atmósfera de Marte está compuesta principalmente por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [95.97%], nitrógeno (N<sub>2</sub>) [1.89%] y argón (Ar) [1.93%]<sup>49</sup>, mientras que la atmósfera de la Tierra está compuesta principalmente por nitrógeno (N<sub>2</sub>) [78.08%] y oxígeno (O<sub>2</sub>) [20.95%]<sup>10</sup>.

La atmosfera de estos planetas no sólo difiere en cuanto a su composición elemental. Con una presión de 1 014 mbar<sup>10</sup> y una densidad de 1.217 kg/m<sup>3</sup> [<sup>10</sup>], la atmósfera de la Tierra es mucho más densa que la atmósfera de Marte, cuya presión promedio y densidad son 6.36 mbar<sup>1</sup> y 0.020 kg/m<sup>3</sup><sup>[1]</sup>, respectivamente. La baja densidad de la atmósfera de Marte y que este planeta se encuentre 1.5 veces más lejos del Sol que la Tierra,<sup>1</sup> son factores que ocasionan que la temperatura promedio sobre la superficie de ambos planetas sea totalmente distinta. Mientras que la Tierra tiene una temperatura promedio de 15°C<sup>10</sup>, la temperatura promedio de Marte es de -63°C<sup>1</sup>. De esta manera, Marte pasa la mayor parte de su año con temperaturas abajo del punto de congelación del agua, y solamente en raras ocasiones durante el verano marciano, es que Marte alcanza temperaturas que superan el punto de fusión. En la Tabla 1 se presentan las principales características planetarias de Marte y su comparación con las de la Tierra.

**Tabla 1. Comparación entre las principales características planetarias de la Tierra y Marte. Adaptada principalmente de Williams, D. (2016)<sup>1</sup>**

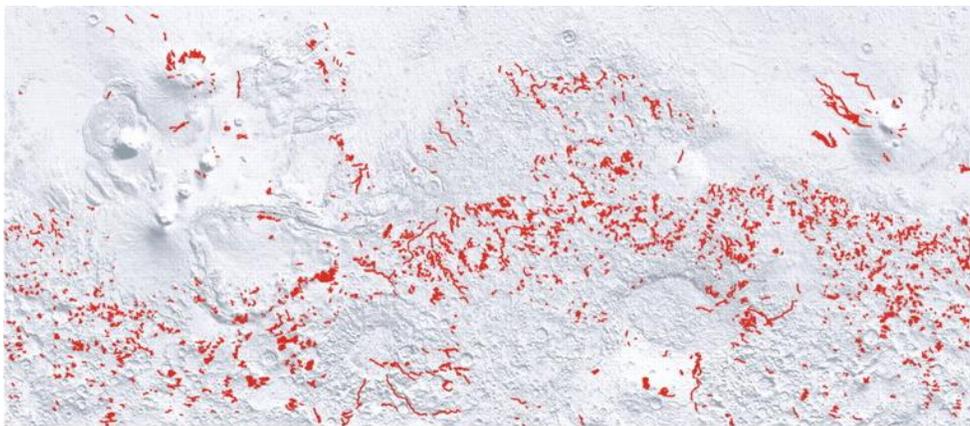
<b>Parámetro</b>	<b>Marte</b>	<b>Tierra</b>
<b>Masa (<math>10^{24}</math> kg)</b>	0.641 71	5.972 4
<b>Radio ecuatorial (km)</b>	3 396.2	6 378.1
<b>Volumen (<math>10^{10}</math> km<sup>3</sup>)</b>	16.318	108.321
<b>Densidad media (kg/m<sup>3</sup>)</b>	3 933	5 514
<b>Aceleración de la gravedad en la superficie (m/s<sup>2</sup>)</b>	3.71	9.80
<b>Velocidad de escape (km/s)</b>	5.03	11.19
<b>Satélites naturales</b>	2 (Phobos y Deimos)	1 (Luna)
<b>Periodo orbital sideral (días)</b>	686.980	365.256
<b>Periodo de rotación sideral (hr)</b>	24.622 9	23.934 5
<b>Velocidad orbital media (km/s)</b>	24.07	29.78
<b>Inclinación de la órbita (°)</b>	1.850	0.000
<b>Inclinación planetaria relativa a la órbita (°)</b>	25.19	23.44
<b>Excentricidad de la órbita</b>	0.093 5	0.016 7
<b>Presión atmosférica superficial media (mbar)</b>	6.36	1 014 <sup>[10]</sup>
<b>Densidad atmosférica superficial media (kg/m<sup>3</sup>)</b>	0.020	1.217 <sup>[10]</sup>
<b>Masa total de la atmósfera (kg)</b>	2.5x10 <sup>16</sup>	5.1x10 <sup>18</sup> <sup>[10]</sup>
<b>Temperatura promedio (°C)</b>	-63	15 <sup>[10]</sup>
<b>Rango de temperatura durante el día (°C)</b>	-73 a 7 <sup>[11]</sup>	10-20 <sup>[10]</sup>

## 2.2. Evidencia de agua en Marte

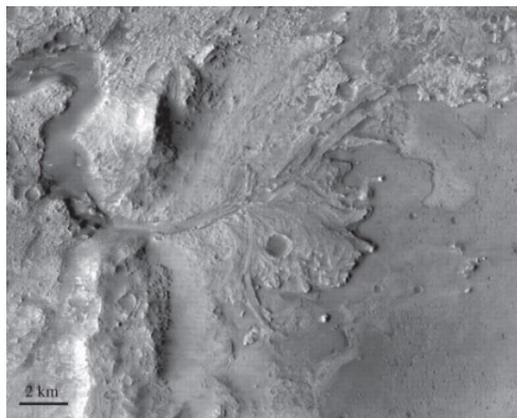
Marte no siempre fue el desierto helado que conocemos hoy en día. Existe una enorme cantidad de evidencia que prueba que hace algunos giga años (Ga), el agua fluía en la superficie de Marte<sup>12,13,14</sup>. A partir de imágenes satelitales podemos observar grandes canales de flujo (figura 1), redes de valles (figura 2), deltas de ríos (figura 3) e inclusive el lecho de ríos que ahora están secos (figura 4).



**Figura 1.** *Kasei Vallis* el canal de flujo más grande de todo Marte. Estos canales muestran que el agua fluyó en Marte a gran escala dejando marcas en la superficie. Tomada de Carr, M. (2012)<sup>15</sup>.



**Figura 2.** Distribución de las redes de valles en Marte. Se puede notar que la mayoría de estas redes se encuentra en la parte sur del planeta en zonas cubiertas por cráteres. Esto implica que el agua líquida fluyó sobre la superficie en el periodo más antiguo del planeta cuando los impactos de cometas y asteroides eran frecuentes. Tomada de Carr, M. (2012)<sup>15</sup>.



**Figura 3.** En esta imagen se puede observar un delta alrededor del cráter *Jezero*. El tamaño de los canales parece indicar que el flujo de agua era del orden de cientos de centímetros cúbicos de agua por segundo. Tomada de Carr, M. (2012)<sup>15</sup>.

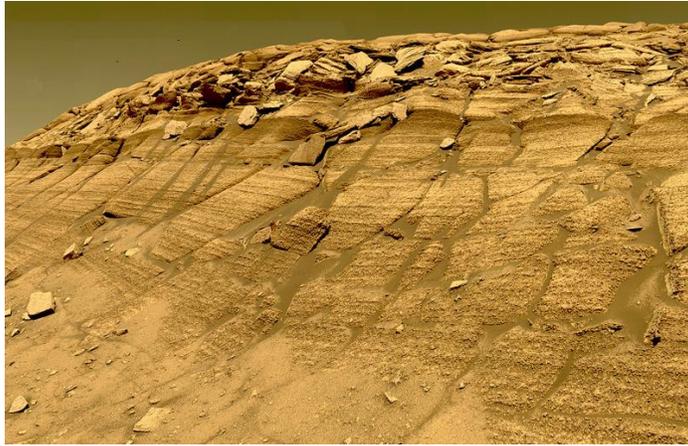


**Figura 4.** *Nanedi Vallis*. La erosión del cañón sugiere fuertemente que un río que fluyó por tiempo prolongado en Marte. Este cañón es la mejor evidencia del flujo de agua. Tomada de McKay, C. (2011)<sup>16</sup>.

Además, las imágenes obtenidas de los *rovers* (laboratorios móviles que recorren la superficie de Marte) muestran claramente que las rocas han sufrido procesos de intemperismo fluvial, es decir que las rocas fueron erosionadas por agua líquida. como puede observarse en las figuras 5 y 6<sup>17</sup>.



**Figura 5.** Imagen capturada por el rover *Spirit*. En ella se pueden observar rocas que muestran una marcada alteración acuosa cerca del cráter *Gusev* en Marte. Tomada de Spohn, T. (2014)<sup>17</sup>.



**Figura 6.** Imagen capturada por el rover *Opportunity*, en ella se muestra una parte de *Meridiani Planum*. Los patrones del suelo parecen haber sido formados por la evaporación de un mar o lago cercano. Tomada de Spohn, T. (2014)<sup>17</sup>.

### **2.3. Requisitos para la vida, importancia del agua en el estudio de Marte**

El conocimiento de la Biología, se basa por completo en el estudio de la vida en la Tierra, ya que es el único lugar dónde se tiene la certeza de que se originó y evolucionó<sup>18</sup>. Algo que destaca del conocimiento de la vida en la Tierra, es que todos los seres vivos descienden de un ancestro común y están formados a partir de los mismos bloques, como las proteínas, compuestas por solamente 20 aminoácidos. Además, para todas las formas de vida, la información genética está contenida en tan sólo cinco bases de nucleótidos y, la evolución Darwiniana opera en un programa genético basado en el ADN. Desde la bacteria más pequeña hasta el ser humano más inteligente, la vida en la Tierra está creada a partir del mismo material y sigue los mismos patrones<sup>18</sup>.

Aunque hasta la fecha ha sido imposible definir un concepto para la vida, ya que podrían existir otras formas con características distintas a las que se conocen en la Tierra, la única herramienta que se posee para su búsqueda, se basa en el

conocimiento de los organismos que habitan la Tierra. Por lo anterior, es posible establecer los requisitos que fueron necesarios para que la vida pudiera surgir y evolucionar en nuestro planeta, y estos, podrían buscarse en otros lugares del universo como sitios idóneos para buscar vida<sup>18</sup>:

1. Una fuente de energía
2. Carbono
3. Otros elementos: hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo
4. Presencia de agua líquida

La fuente de energía se requiere desde un punto de vista termodinámico. En la Tierra, la fuente energía predominante es el sol. Sin embargo, se pueden considerar otras fuentes de energía que pudieron haber llevado al origen de la vida. Un claro ejemplo es la energía geotérmica, la cual se ha considerado fue necesaria para que la vida surgiera cerca de ventilas hidrotermales<sup>19</sup>.

La vida en la Tierra está basada por completo en el carbono, esto se debe a que el carbono es capaz de formar enlaces con una gran cantidad de elementos, y debido a su configuración electrónica puede formar una gran variedad de moléculas, es decir, desde moléculas tan sencillas como el metano, hasta sistemas de gran complejidad como las proteínas.

Por último, el agua en estado líquido es el requisito más importante para la vida en la Tierra, ya que esta actúa como medio para que se lleven a cabo reacciones químicas, además su presencia modifica la forma y el comportamiento de las biomoléculas. Un ejemplo de ello lo podemos observar en las moléculas anfifílicas, también llamadas anfipáticas, moléculas que poseen un extremo

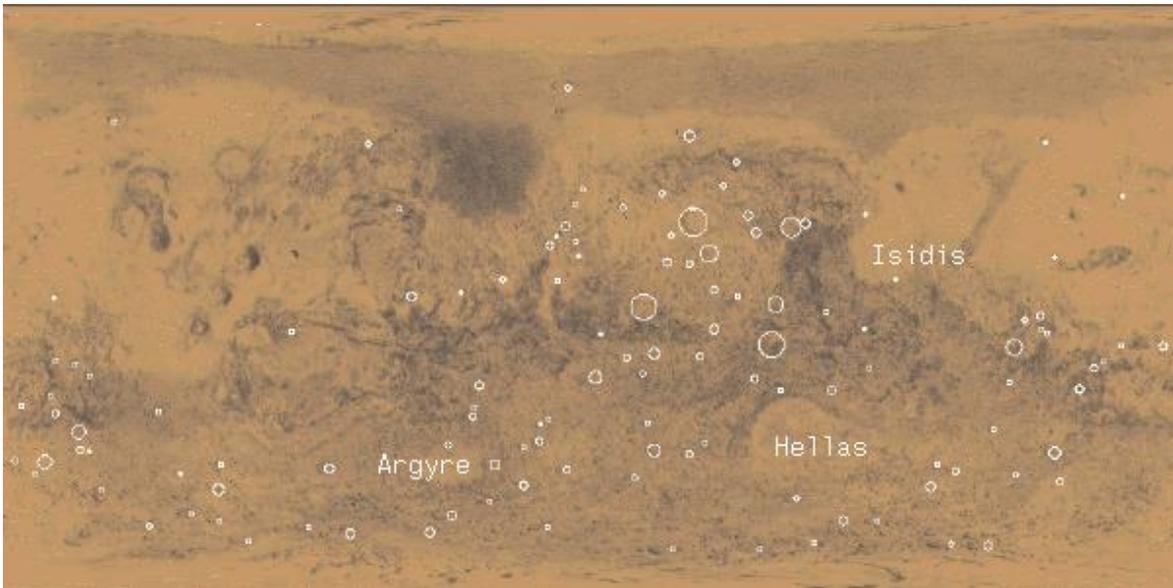
hidrofóbico y otro hidrofílico; cuando estas moléculas poseen grupos fuertemente polares y no polares son dispersadas en agua formando micelas, monocapas y bicapas, siendo las estructuras micelares las que conforman las paredes celulares de los seres vivos, sería imposible pensar en este tipo de estructuras en ausencia de agua líquida<sup>18</sup>.

Lo anterior es de gran importancia para el estudio de Marte, ya que, cómo existió agua líquida en su superficie, es posible suponer que la vida pudo haber surgido y evolucionado ahí. Y en caso de que esto haya ocurrido, la posible vida marciana, se basaría en estos requerimientos.

## **2.4. Periodos geológicos en Marte**

El agua corrió sobre la superficie de Marte y fue desapareciendo con el paso del tiempo dejando rastros en el planeta, lo cual ha permitido dividir su historia en distintos periodos geológicos. La primera clasificación de la historia de Marte se realizó mediante un estudio de la cronología de cráteres<sup>20</sup>, este es el método más simple para describir cómo la superficie de un cuerpo ha cambiado con él paso del tiempo; al haber una mayor densidad de cráteres en una región se estima que es la más antigua, ya que esto indica que mientras el planeta terminaba de formarse, recibía el impacto de cuerpos como asteroides o cometas formando cráteres<sup>20</sup>. Al pasar el tiempo, disminuye la cantidad de cuerpos que pueden seguir golpeando a un planeta, por lo tanto, la cantidad de impactos es menor. Otra consideración, que es de suma importancia, es el tamaño de los cráteres, los de mayor tamaño normalmente suelen ser los más antiguos, ya que los grandes impactadores que

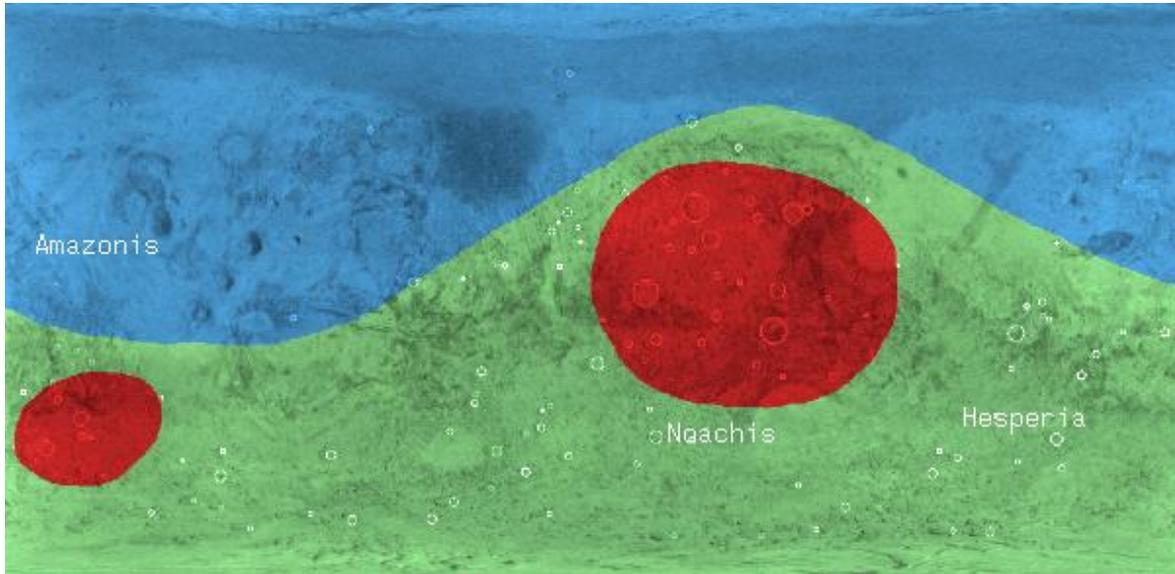
podrían dejar huella en la superficie fueron desapareciendo con el paso del tiempo. Siguiendo esta premisa, es posible notar que los cráteres más antiguos en Marte (100 km o más de diámetro<sup>21</sup>) se encuentran en regiones particulares del planeta. Véase en la figura 7<sup>22</sup>.



**Figura 7.** Esquema de los cráteres de 100 km o más de diámetro en Marte<sup>21</sup>. Los cráteres de mayor tamaño se encuentran concentrados en la región superior de Hellas. Por otra parte, se observa que el hemisferio sur del planeta posee varios cráteres de menor tamaño mientras que el hemisferio norte prácticamente no presenta cráteres de gran tamaño. Tomada de Caplinger, M. (1994)<sup>22</sup>.

En Marte, de acuerdo a la densidad de cráteres, se han delimitado tres zonas principales (ver figura 8). El nombre de estas regiones fue utilizado para nombrar los tres periodos geológicos del planeta:

1. Periodo Noachiano, por la región de *Noachis*
2. Periodo Hesperiano, por la región de *Hesperia*
3. Periodo Amazoniano, por la región de *Amazonis*



**Figura 8.** En esta imagen se ilustran las regiones que poseen una cronología de cráteres similar. Se puede observar que la región de *Noachis* (color rojo) es la que posee los cráteres de mayor tamaño lo cual indica que es la región del planeta más antigua. Por otra parte, la región de *Hesperia* (color verde) posee una gran cantidad de cráteres, pero éstos son de menor tamaño lo cual indica que es una región geológicamente más reciente que *Noachis*. Finalmente se puede observar que la región de *Amazonis* (color azul) casi no posee cráteres de gran tamaño lo cual indica que es la región más reciente del planeta. Tomada de Caplinger, M. (1994)<sup>22</sup>.

El periodo Noachiano es el periodo geológico más antiguo de Marte. Recibe su nombre por la región de *Noachis*. Este periodo comprende desde la formación del planeta hasta los 3.5 Ga. Se caracteriza por tener numerosos cráteres, lo que lo hacen un periodo donde abundaron los impactos de asteroides y cometas. Además, hay evidencia de valles y deltas de ríos que datan de este periodo lo cual demuestra que hubo agua líquida en la superficie<sup>23</sup>.

El periodo Hesperiano fue nombrado por la región llamada *Hesperia*. Este periodo inició hace 3.5 Ga, el final de este periodo es controversial, oscilando en edades de entre 3.1 a 2.9 Ga años. Este periodo se caracteriza por la disminución del número de cráteres, además de la formación de grandes planicies de lava<sup>23</sup>.

El periodo Amazoniano es el más reciente de la historia geológica de Marte y se nombra así por la región llamada *Amazonis*. Al igual que el final del Hesperiano, el inicio de este periodo es controversial, oscilando en edades de entre 3.1 Ga a 2.9 Ga. Este periodo se caracteriza por la disminución considerable en cuanto al número de cráteres, y porque dejan de observarse las planicies de lava. Además, el fenómeno ambiental predominante en el planeta es la presencia, acumulación y movimiento de hielo<sup>23</sup>.

Posteriormente se estableció una clasificación más extensa, en la cual se dividió cada una de los periodos en épocas<sup>23</sup>. La cual fue elaborada a partir de los fotomosaicos del planeta tomados por la misión *Viking*, esto permitió actualizar los datos que existían de la misión *Mariner 9*. El aumento en la calidad de las imágenes permitió realizar un análisis estratigráfico de las características geológicas cuya edad no había podido establecerse con gran claridad. Las ocho épocas establecidas fueron divididas de la siguiente manera:

1. Noachiano temprano: Esta época se caracteriza por tener la mayoría de las cuencas de impacto como *Isidis*, *Hellas* y *Argyre* así como la formación de las planicies del norte del planeta.
2. Noachiano intermedio: Se caracteriza por poseer un terreno poblado de cráteres. Además, en esta época aparecen las fallas del sur de *Tharsis*.
3. Noachiano tardío: En esta época hay un resurgimiento de planicies pobladas por cráteres y por una disminución del flujo de impactos. Además, en esta época el suelo sufrió una erosión intensa y se desarrollan canales de flujo. El planeta entra en una intensa actividad tectónica, ya que se pueden apreciar una gran cantidad de fallas en la planicie de *Syria*. También se forman grandes volcanes y cadenas montañosas.

4. Hesperiano temprano: Esta época se caracteriza por el emplazamiento de llanuras, particularmente en *Lunae*, *Syrtis Major*, *Hesperia*, *Malea Plana* y las planicies del norte. Los cráteres de las planicies presentan degradación y enterramiento. Aparecen extensas fallas centradas en *Syria Planum*. Aparecen depresiones importantes en la región de *Noctis Labyrinthus* y *Valles Marineris*. Hay señales de vulcanismo en *Alba Patera* y *Tempe Terra*. Se forma la cuenca de impacto *Lowell*.
5. Hesperiano Tardío: Esta época se caracteriza por el resurgimiento de planicies en el norte, el flujo de lava, depósitos eólicos y sedimentos aluviales, estas planicies también presentan signos de erosión. Hay actividad volcánica importante en *Tharsis Montes*, *Alba Patera*, *Terra Tempe*, *Syria Planum*, *Elysium Planitia*, *Ceranius Fossae* y *Dorsa Argentea*. Se puede apreciar el desarrollo de canales de flujo por inundaciones de agua. Hay deposición de material en *Valles Marineris*. También ocurre deposición de material en el polo sur, sin embargo, el material no queda consolidado por completo. El tectonismo en *Tharsis* comienza a menguar.
6. Amazoniano Temprano: Esta época se caracteriza por la formación de planicies en el norte por el flujo de lava. Hay actividad local en *Tharsis Montes*, *Alba Patera* y *Elysium Mons*. Se forma la aureola del *Olympus Mons* y la cuenca de impacto *Lyot*.
7. Amazoniano Intermedio: Esta época se presenta acumulación de lava en las planicies del norte, particularmente en *Amazonis Planitia*. Hay vulcanismo en los *Tharsis Montes* y en el *Olympus Mons*. Hay emplazamientos de material poco consolidado en *Medusae Fossae*. Hay derrumbes en *Valles Marineris*.
8. Amazoniano Tardío: Esta época se caracteriza por la formación de una amplia planicie en el sur de *Elysium*. Ocurren los últimos flujos de lava en los *Tharsis Montes* y el *Olympus Mons*. Ocurren la reelaboración de los depósitos de hielo a la forma actual y deslizamientos de tierra en el *Olympus Mons* y *Valles Marineris*.

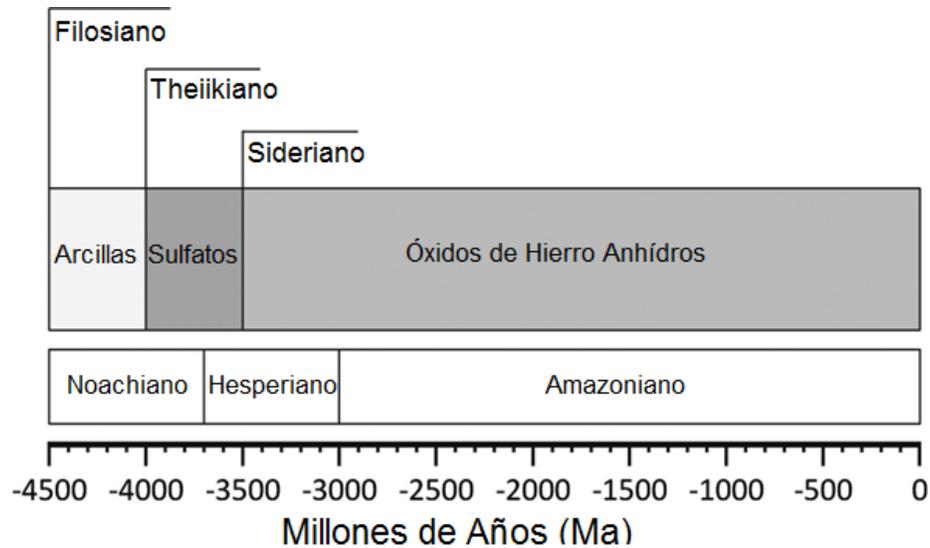
Aunque en el presente trabajo se utilizará esta clasificación, es importante mencionar que no es la única que existe. En el 2006 se utilizaron datos del

espectrómetro OMEGA a bordo del orbitador *Mars Express* para proponer una escala de tiempo alternativa basada en la alteración mineral predominante, con lo cual se propuso dividir la historia de Marte en tres periodos<sup>24</sup>:

1. Filosiano: Este periodo recibe su nombre por los filosilicatos o minerales arcillosos que caracterizan la época, inicia desde la formación del planeta hasta aproximadamente el Noachiano temprano, es decir 4.0 Ga. El espectrómetro OMEGA identificó el afloramiento de filosilicatos en distintas partes de Marte exclusivamente en rocas que tenían la edad del Pre Noachiano o el Noachiano (sobretudo en *Nili Fossae* y *Mawrth Vallis*). Este periodo es sumamente interesante porque los minerales que lo caracterizan requieren de un ambiente acuoso y alcalino para formarse; lo que se relaciona directamente con la edad de la formación de las redes de valles, sugiriendo que existía un clima que permitía la presencia de abundante agua líquida en la superficie. Es por ello que los depósitos de este periodo serían excelentes candidatos para la búsqueda de vida presente o pasada en el planeta<sup>24</sup>.
2. Theiikiano: Recibe su nombre por el término "*Theiikos*" que en griego significa sulfúrico por los minerales con alto contenido en sulfatos formados en este periodo. El cual comenzó poco antes del periodo Hesperiano y terminó hace 3.5 Ga, antes del inicio del periodo Amazoniano. Durante este periodo hubo una intensa actividad volcánica, ocasionando la liberación de grandes cantidades de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) a la atmósfera. Este gas se pudo disolver en el agua para para crear un ambiente ácido rico en ácido sulfúrico. Lo cual llevó a la formación de sulfatos hidratados como Kieserita y Yeso<sup>24</sup>.
3. Sideriano: Este periodo recibe su nombre por el término "*Sideros*" que en griego significa hierro, por los óxidos de hierro formados. Comienza antes del inicio del periodo Amazoniano hace 3.5 Ga y continúa hasta la actualidad. Al desaparecer el agua y declinar el vulcanismo, el proceso de meteorización más importante en el planeta es la lenta oxidación de las rocas ricas en hierro produciendo los óxidos de hierro que dan el color característico a la superficie marciana.

La figura 9 representa una línea de tiempo en la que se hace la comparación entre los dos distintos tipos de registros geológicos, en los cuales se observa la

correspondencia entre los periodos Noachiano, Hesperiano y Amazoniano con los periodos Filosiano, Theiikiano y Sideriano.



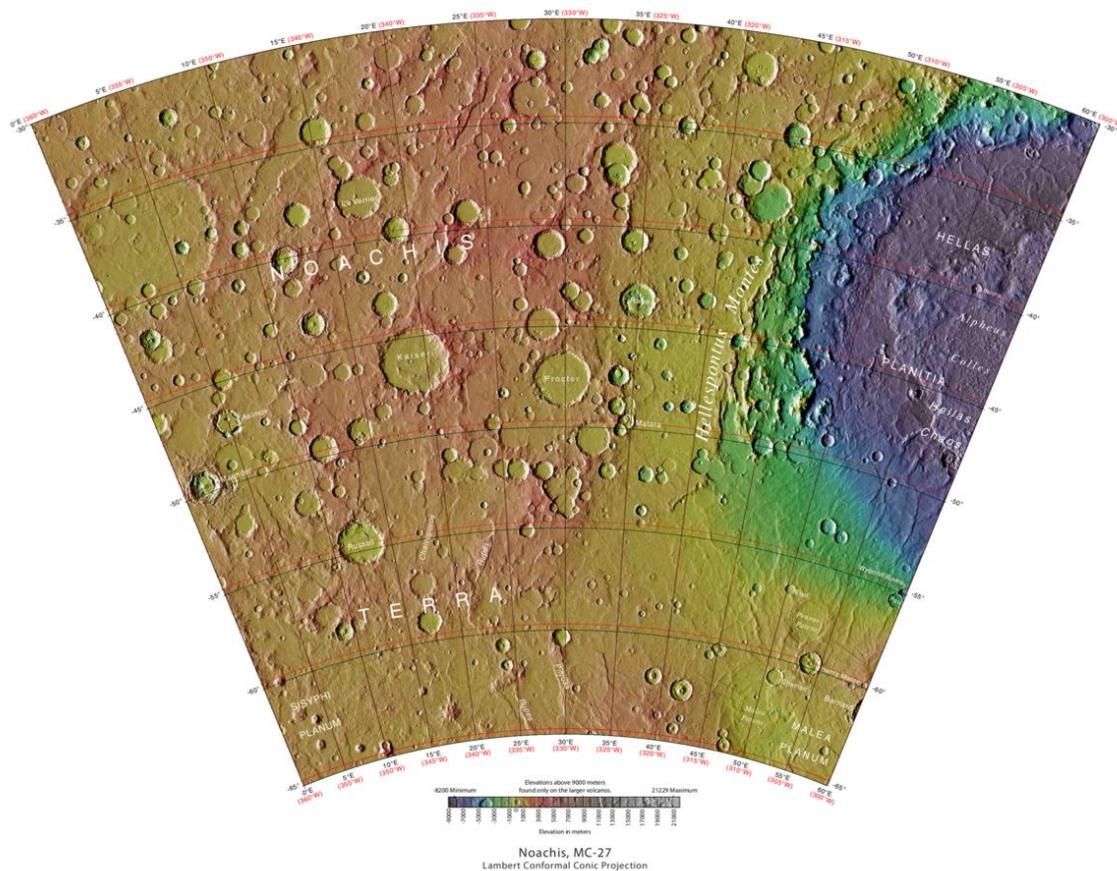
**Figura 9.** Gráfica en la que se representa la línea de tiempo geológico de Marte. En la parte superior se puede observar la escala de tiempo basada en la mineralogía del planeta con el correspondiente mineral que caracteriza a cada uno de los periodos. Debajo de la escala mineralógica se encuentra la escala de tiempo basada en la cronología de cráteres. Modificada de Gordon, P & Sephton, M. (2016)<sup>25</sup>.

Con base en los procesos geológicos ocurridos en Marte, se ha llegado a la conclusión de que Marte ha pasado por tres periodos geológicos (independientemente de la clasificación que se utilice). En el presente trabajo utilizaremos la nomenclatura de la escala de tiempo basada en la cronología de cráteres, ya que la mayor parte de la literatura la utiliza como referencia.

## 2.5. El periodo Noachiano

### 2.5.1. El sistema que da el nombre al periodo Noachiano

Este periodo recibe su nombre por el cuadrante 27 (ver figura 10) de Marte “MC-27” de acuerdo a la clasificación realizada por la NASA y el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS por sus siglas en inglés)<sup>26</sup>.



**Figura 10.** Cuadrante de *Noachis* en Marte tomado por el Altimetro Láser del Orbitador de Marte (MOLA por sus siglas en inglés) del orbitador *Mars Global Surveyor*. La escala de colores muestra en color rojo las regiones de mayor elevación mientras que se muestran de color azul las regiones de mayor depresión. De lado derecho (en color azul) aparece la cuenca de *Hellas*. De lado izquierdo se puede apreciar que el terreno está cubierto por cráteres de gran tamaño que prácticamente no han sido afectados por el paso del tiempo. Tomada de USGS (2017) <sup>29</sup>.

Este cuadrante cubre el área de los 300 a los 360° de la longitud este y de los 30 a los 65° de latitud sur y se encuentra densamente cubierto por cráteres de impacto, lo cual hace que sea considerada la región más antigua del planeta. Esta región contiene grandes pendientes lo cual hace que el terreno sea escabroso y accidentado, superficialmente posee características muy similares a la Luna. El terreno está compuesto principalmente por capas traslapadas de ejecta de impactos antiguos. La densidad de cráteres en esta zona es muy alta alcanzando la cifra de 400 cráteres de más de ocho kilómetros de diámetro por millón de kilómetros cuadrados<sup>27</sup>. Por último, la superficie de Marte que data del periodo Noachiano, es la de mayor extensión, hecho que debe ser destacado, ya que cubre el 45% de la superficie del planeta contra, 29% del Hesperiano y 26% del Amazoniano<sup>28</sup>.

### *2.5.2. Subdivisión del periodo Noachiano*

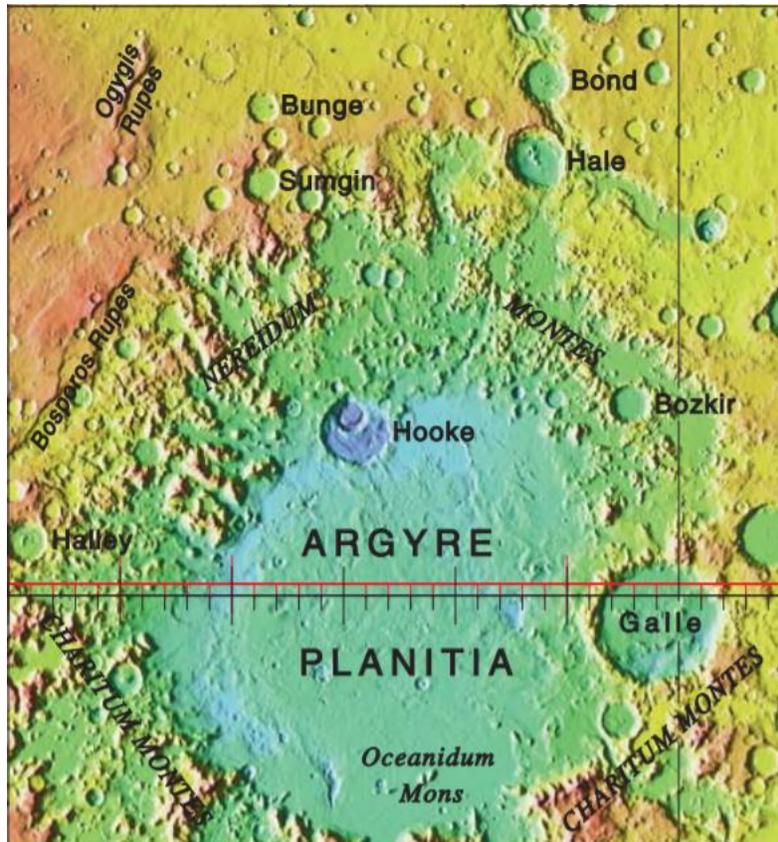
El periodo Noachiano fue definido originalmente como el periodo que abarca desde la formación del planeta hasta los 3.5 Ga<sup>20</sup>. Sin embargo, una investigación realizada a partir de los datos tomados por el Altimetro Láser del Orbitador de Marte<sup>30</sup> (MOLA por sus siglas en inglés) del orbitador *Mars Global Surveyor*, parecen indicar que existen numerosas cuencas de impacto enterradas cuya edad sería anterior que la superficie datada como periodo Noachiano, por lo que se ha propuesto que la cuenca de impacto más antigua y no enterrada (*Hellas*) debería ser la que marque el inicio del periodo Noachiano<sup>32</sup>. Lo anterior permite definir a lo ocurrido antes de la formación de esta cuenca como Prenoachiano y por lo tanto la mayor parte del basamento de los altiplanos del Sur de Marte tendría una edad mayor a los 4.1 Ga.

Temporalmente hablando la época Pre-Noachiana es la primera del periodo Noachiano, la cual data de la formación de la corteza del planeta hace 4.5 Ga y se extiende hasta la formación de la cuenca de Hellas hace 4.1 Ga. Sin embargo, la ausencia de terreno superficial que date de la época Pre-Noachiana hace imposible poder definir sus características geológicas. Lo único que es posible afirmar, es que los primeros grandes impactos en el planeta datan de esta época, en la cual el bombardeo intenso tardío aún persistía. Esto llevó a la formación de cuencas enterradas que forman el basamento.

La estratigrafía permite definir con mayor claridad las épocas posteriores a la Pre-Noachiana y cada una de ellas está basada en lugares referentes del planeta donde se puede apreciar un episodio geológico distinto<sup>23</sup>. El periodo Noachiano fue dividido en 3 épocas principales: Noachiano temprano, Noachiano Intermedio y Noachiano tardío.

Los lugares que caracterizan al Noachiano temprano son las cadenas montañosas *Nereidum* y *Charitum*<sup>23</sup> (ver figura 11). Este gran sistema montañoso que rodea a la cuenca de *Argyre*, es sumamente escabroso y está poblado de cráteres de impacto formando una gran variedad de estructuras geológicas como colinas, macizos y cadenas montañosas, las cuales se encuentran alineadas concéntricamente con *Argyre Planitia*. El terreno es tan escabroso en esta región que algunas de las fallas presentan un tamaño similar a las de *Valles Marineris*. La razón principal por la que esta región fue seleccionada como referencia para el Noachiano temprano, es que es una zona con una gran cantidad de cráteres con material basáltico muy bien conservado, lo cual representaría a la perfección la

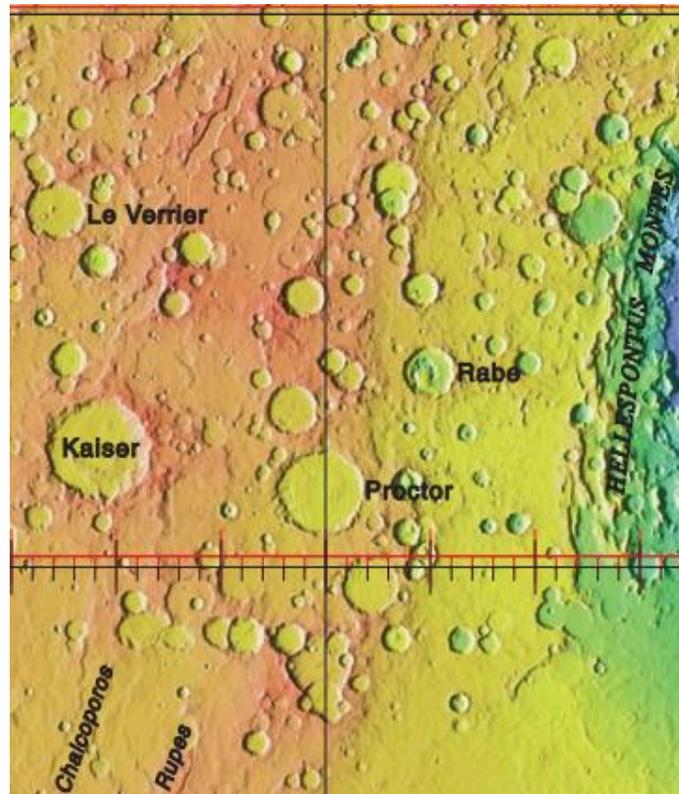
corteza primitiva recién formada del planeta bombardeada por grandes impactadores<sup>23</sup>. El material más reciente de esta zona data de hace 3.93 Ga lo cual lleva a definir al Noachiano temprano como la época comprendida entre los 4.1 y 3.93 Ga.



**Figura 11.** En la parte superior de Argyre Planitia se pueden observar los montes Nereidum, en la parte inferior se aprecian los montes Charitum. Estas son las formaciones características del Noachiano temprano. Tomada de USGS (2003)<sup>31</sup>.

El Noachiano intermedio está caracterizado por el área que se encuentra al oeste de la cuenca de Hellas<sup>23</sup> (ver figura 12). Este terreno está caracterizado por mantener una gran cantidad y diversidad de cráteres. Esta región describe perfectamente al Noachiano intermedio debido a que esta es la que presenta la conservación más óptima al existir regiones del planeta donde los cráteres se

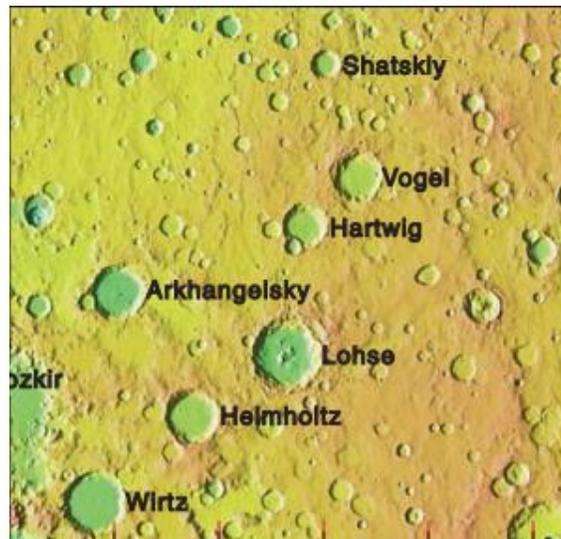
encuentran parcialmente enterrados u otras regiones donde los cráteres han sido degradados<sup>23</sup>. El material más reciente de esta zona data de hace 3.82 Ga lo cual lleva a definir al Noachiano intermedio como la época comprendida entre los 3.92 y 3.82 Ga.



**Figura 12.** De lado derecho en color azul es posible observar la cuenca de *Hellas* y al oeste se aprecia la región característica del Noachiano intermedio. Tomada de USGS (2003) <sup>31</sup>.

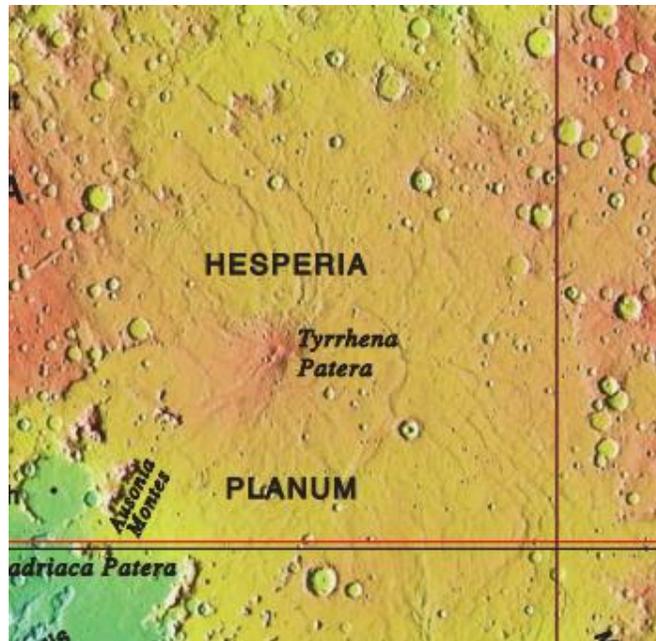
El Noachiano tardío fue definido a partir de caracterización que se hizo sobre la región ubicada al este de *Argyre Planitia*<sup>23</sup> (ver figura 13). El terreno que forma esta zona es definido como una “meseta crateralizada”<sup>23</sup>, ya que es una región densamente poblada por cráteres, pero totalmente plana. Esto implica que las rocas que se encuentran en la parte superior de esta meseta son las más recientes del periodo Noachiano<sup>23</sup>, En esta región se puede apreciar que el tamaño de los

cráteres es menor al de las otras dos épocas del Noachiano. Entre las características más sobresalientes de la región, se puede apreciar la presencia de canales y riscos que atraviesan la meseta<sup>23</sup>. El material más reciente de esta zona data de hace 3.7 Ga, lo cual lleva a definir al Noachiano tardío como la época comprendida entre los 3.82 y 3.7 Ga.



**Figura 13.** Área al éste de *Argyre Planitia*, característica del Noachiano tardío. De lado izquierdo junto al cráter *Wirtz* se puede alcanzar a percibir la *Argyre Planitia*. El mapa topográfico permite apreciar que esta zona es una meseta, ya que prácticamente todo el terreno se encuentra a la misma altura lo cual es reflejado por el color amarillo que representa la topografía de la zona. Tomada de USGS (2003) <sup>31</sup>.

Comparar la figura 14, que presenta la región característica del periodo Hesperiano con las figuras 11, 12 y 13 permite observar el cambio drástico de un periodo a otro. De hecho, el fin de la época del Noachiano tardío es sinónimo del fin de todo el periodo<sup>23</sup>.



**Figura 14.** Comparar esta figura con las figuras 11, 12 y 13 permite observar la transición del Noachiano al Hesperiano. En esta imagen es posible distinguir que el tamaño de los cráteres es mucho menor a los cráteres del periodo Noachiano. También se puede observar como el terreno pasa a ser menos escabroso dando indicios de ser un suelo de menor edad que los observados anteriormente. Tomada de USGS (2003) <sup>31</sup>.

### *2.5.3. Erosión y redes de valles durante el periodo Noachiano*

Al igual que en la Tierra, las condiciones de Marte han cambiado al pasar el tiempo, y estas han ocasionado que el planeta sea hoy en día seco y helado. Sin embargo, muy temprano en la historia del planeta -durante el periodo Noachiano- las condiciones planetarias permitieron la presencia de agua líquida en la superficie de Marte. Existe una amplia variedad de pruebas al respecto, pero la más sobresaliente es la presencia de características fluviales como terreno erosionado y redes de valles, lo cual indica que podría haber existido un ciclo hidrológico que permitió el flujo de agua a través del terreno de Marte primitivo.

La mayoría de los cráteres de este periodo poseen características sumamente interesantes, ya que sus bordes suelen mostrar rasgos de erosión y en su interior contienen sedimentos. El estado degradado de éstos comparado con los cráteres intactos del periodo Hesperiano, prueba que la tasa de erosión durante el Noachiano era mucho mayor. Los estudios al respecto parecen indicar que las altas tasas de erosión durante el periodo se debían probablemente a la precipitación<sup>33</sup> y a la escorrentía superficial<sup>34</sup>. De hecho, la mayor parte del terreno que data del periodo Noachiano está repleto de redes de valles. Aunque el origen de estos fenómenos geológicos aún es debatido, es importante destacar que es prácticamente exclusivo del periodo, ya que es raro encontrar redes de valles en los periodos posteriores de la historia del planeta, lo cual indica que las condiciones climáticas en este periodo fueron únicas<sup>15</sup>.

Cabe destacar que existen dos fases de formación de valles en la parte sur de Marte. La primera de ellas data de las épocas conocidas como Noachiano temprano e intermedio. En esta fase de formación de valles se puede apreciar un patrón denso e integrado de afluentes que posee características muy similares a los patrones de drenaje que forma la lluvia en las regiones desérticas de la Tierra. Por otra parte, la segunda etapa de formación de valles es posterior y data del Noachiano tardío al Hesperiano temprano. Estos valles más recientes solamente indican afluentes débiles con regiones interfluviales amplias, no diseccionadas. Esto parece demostrar que, a diferencia de los valles más antiguos, los más recientes fueron formados por agua en el subsuelo. En caso de ser cierto, esto indicaría que hubo un cambio global durante el periodo Noachiano pasando de un Marte cálido y

húmedo, dónde existía un ciclo hidrológico que permitía la presencia de lluvia, a un Marte mucho más frío y árido donde la lluvia era prácticamente inexistente<sup>35</sup>.

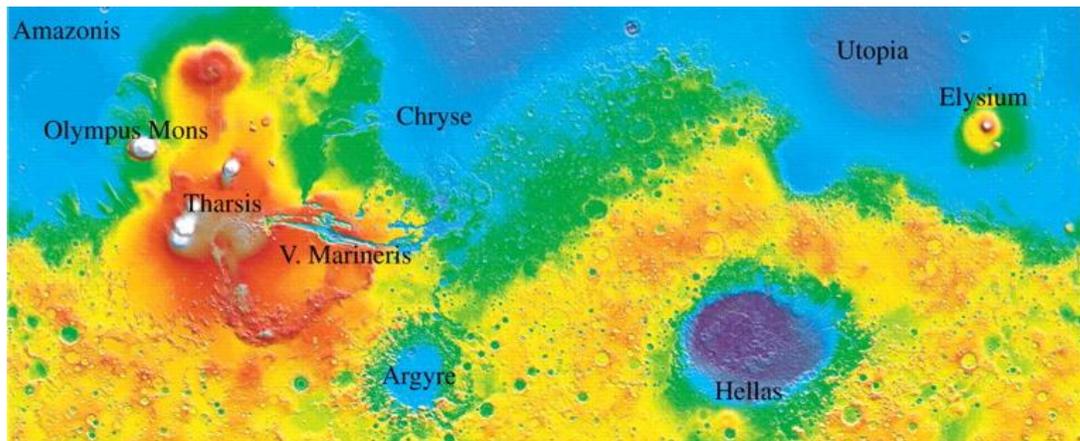
#### *2.5.4. Ríos, lagos, mares y océanos durante el periodo Noachiano*

Los cráteres de impacto característicos del periodo son fundamentales para entender el tipo de cuerpos de agua que podían haberse formado. Probablemente el escenario más frecuente durante este periodo sería el flujo de un río cuyo cauce terminaría desembocando en el interior de un cráter formando un lago. Cabe destacar que muchos cráteres del periodo muestran evidencia de canales entrando por un lado y saliendo del otro<sup>15</sup>. Esto indica que tuvieron existir lagos de gran tamaño y por largos periodos de tiempo para que el agua alcanzara un nivel lo suficientemente alto para que saliera del otro extremo del cráter.

Por otra parte, los abanicos y deltas fluviales aparecen siempre que un valle termina por penetrar en el interior de un cráter. Hay evidencia de que la entrada de agua en los cráteres fue sumamente común y pudo haber ocurrido por largos periodos de tiempo<sup>15</sup>. El ejemplo más claro de esto podría encontrarse en el cráter Gale en Marte, sitio elegido por la NASA para la llegada del Laboratorio de Ciencia en Marte (*MSL* por sus siglas en inglés) también conocido como *Curiosity*. Este cráter presenta montículos finamente depositados que probablemente se formaron a partir de sedimentos del fondo de un lago.

Como se puede apreciar en la figura 15, Marte tiene una marcada dicotomía. De hecho, el hemisferio norte del planeta se encuentra en promedio a 5 km de

menor elevación que el hemisferio sur<sup>31</sup>. Esta dicotomía prevalece desde el periodo Prenoachiano<sup>36</sup> y tiene importantes implicaciones para la formación de largos cuerpos de agua.



**Figura 15.** Mapa topográfico de Marte que muestra una marcada dicotomía entre el norte y el sur. Es probable que el hemisferio norte estuviera cubierto por un océano hipotético llamado “*Oceanus Borealis*”. Tomada de Carr, M. (2012) <sup>15</sup>.

El agua proveniente del sur del planeta podría haber desembocado en el hemisferio norte, formando un hipotético océano conocido como “*Oceanus Borealis*”<sup>37</sup>. Inclusive se han propuesto distintas zonas costeras para este océano<sup>38</sup>, y una línea de costa basada en la distribución de redes de valles y deltas que desembocarían en él<sup>39</sup>. La propuesta de un océano en esta región es difícil de sustentar, ya que los procesos geológicos ocurridos en el planeta han eliminado la mayor parte de la evidencia geomorfológica que podría indicar que alguna vez existió un gran océano<sup>40,41</sup>. A pesar de lo anterior, la idea debe considerarse como algo muy probable. Si Marte tuvo un clima cálido y grandes reservas de agua durante el periodo Noachiano, con certeza se formarían largos cuerpos de agua en el hemisferio norte del planeta.

### 2.5.5. Vulcanismo durante el periodo Noachiano

El periodo Noachiano fue un periodo de intensa actividad volcánica centrada principalmente en la región de *Tharsis*. La evidencia geológica indica que la mayor parte de esta zona se habría formado para el final del periodo Noachiano hace 3.7 Ga<sup>42</sup>. Sin duda, la formación de esta región ocasionó cambios violentos en el planeta como la formación de grandes fracturas. A nivel mineralógico la formación de este gran complejo volcánico tuvo un efecto importante, ya que se estima que todo el complejo volcánico contiene alrededor de 300 millones de km<sup>3</sup> de material ígneo, lo cual sería equiparable a tener una capa global de 2 km de grosor<sup>43</sup>. Otra región volcánicamente activa podría haber sido la cuenca de *Utopia*, la cual podría haber generado 5 millones de km<sup>3</sup> de material ígneo equivalentes a una capa global de 35 m de grosor<sup>43</sup>. Esto resulta sumamente importante porque implica que en este periodo la actividad volcánica generaba constantemente rocas ígneas como olivino y piroxeno (basalto). La abundancia de estos minerales en las rocas del periodo Noachiano es fundamental, ya que el olivino se metamorfiza rápidamente en presencia de agua formando filosilicatos. Esto debe ser destacado debido a que se han encontrado tanto olivino como filosilicatos en las rocas que datan de este periodo. Esto indica que el agua líquida estuvo presente el tiempo necesario para formar los filosilicatos. Sin embargo, debe destacarse la presencia de olivino en algunas rocas, ya que esto implica que no hubo una erosión global ocasionada por el agua. Los estudios estratigráficos de los afloramientos de roca del periodo, indican que el olivino aparece solamente en rocas del Noachiano tardío<sup>24</sup>. Dado que los filosilicatos requieren un ambiente rico en agua y alcalino para formarse, no

encontrarlos en el Noachiano tardío implicaría que disminuyó la abundancia de agua en el planeta, o que las condiciones comenzaron a volverse ácidas.

### *2.5.6 Impactos en el periodo Noachiano*

Uno de los fenómenos más influyentes para este periodo fueron los grandes impactos que ocurrían con frecuencia y que dejaron cráteres que hoy son utilizados para reconocer a este periodo. La datación de cráteres de la Luna sugiere que la tasa de impactos en el sistema solar hace 4Ga -durante el Noachiano- era 500 veces mayor que hoy. Esto implica que aproximadamente cada millón de años ocurría el impacto de un cuerpo de 100 o más km de diámetro<sup>43</sup> incrementando a su vez de manera exponencial la cantidad de impactadores de menor tamaño, los cuales dejaron evidencia de depósitos de ejecta a lo largo del planeta. La alta tasa de impactos es importante porque podría ser responsable de la remoción de la primera atmósfera de Marte<sup>44</sup>.

El papel más importante de los impactos podría recaer en su efecto ambiental a nivel global. Es posible que los grandes impactos (que ocurrían frecuentemente durante el periodo) hayan afectado fuertemente el clima al liberar enormes cantidades de ejecta a la atmósfera, lo cual probablemente ocasionó que el aire y la superficie alcanzara una temperatura suficientemente alta para que el agua pudiera ser líquida durante este periodo<sup>44</sup>. Otra forma en la que los impactos pudieron haber moldeado al planeta permitiendo que se generaran las condiciones para que existiera agua líquida, lo cual sería por medio de calentamiento

geotérmico. El calor generado tras un impacto, calentaría el agua del subsuelo produciendo sistemas hidrotermales. Los modelos computacionales que se han elaborado al respecto sugieren que este tipo de sistemas hidrotermales podrían durar millones de años tras un impacto<sup>46</sup>.

Los impactos en Marte pudieron haber facilitado la formación de agua líquida en el planeta. Ese tipo de explicaciones son necesarias para tratar de comprender con claridad al periodo Noachiano, ya que el problema del Sol joven y tardío contradeciría las observaciones de agua líquida en el periodo más temprano del planeta rojo.

### *2.5.7. El problema del Sol joven y débil durante el periodo Noachiano*

Carl Sagan y George Mullen inicialmente propusieron este problema para la Tierra <sup>47</sup>, al que también se le ha llamado paradoja, aunque posteriormente comenzó a tener relevancia para otros cuerpos del Sistema Solar, principalmente para Marte. Lo que esta paradoja postula es que, en el origen del sistema solar, la intensidad del Sol habría sido 25-30 % menor a la actual. Bajo esas condiciones, la energía solar habría sido insuficiente para mantener agua líquida en la superficie. En Marte esto tiene un papel mucho más importante, ya que este planeta se encuentra a mayor distancia del Sol y a pesar de esto, existe amplia evidencia de la presencia de agua líquida. Se estima que la luz solar habría establecido una temperatura promedio de alrededor de 196 K es decir 15 K menor a la temperatura actual. Esto implica que habría sido necesaria una atmósfera que tuviera el efecto invernadero

necesario para calentar al planeta 77 K para alcanzar una temperatura media anual superior al punto de fusión del agua. Es así que la composición de cualquier atmósfera propuesta para el periodo donde el sol era joven y débil debe cumplir ciertas características<sup>48</sup>:

1. Debe ser capaz de producir el calentamiento y la lluvia necesaria
2. Los gases deben tener una fuente plausible
3. Ser sostenible
4. Poder explicar la evolución de la atmósfera a su estado actual

## **2.6. Modelos atmosféricos de Marte Primitivo**

Existe evidencia para probar que en el pasado la atmósfera de Marte era mucho más densa de lo que es ahora, el ejemplo más claro es la medición isotópica de los gases de la atmósfera marciana<sup>49</sup>; Ésta indica que hay un enriquecimiento de los isótopos más pesados en la atmósfera de Marte, lo cual prueba que, tras pasar el tiempo, la atmósfera ha sido arrancada por acción del viento solar, ocasionado una pérdida intensa de los isótopos más ligeros. También se han realizado estudios de extrapolación de la trayectoria de magmas<sup>50</sup> que indican que la densidad de la atmósfera en el periodo Noachiano debió ser 20 veces mayor para que las eyecciónes de los volcanes formara las marcas que se observadas de esa época.

Las primeras propuestas respecto a la atmósfera de Marte en el periodo Noachiano, sugieren que el desgasamiento producido a partir del extenso vulcanismo, pudo haber producido una atmósfera de dióxido de carbono y agua de 0.1 a 1.5 bar<sup>42</sup>. El efecto de una atmósfera de estas características ha sido

ampliamente estudiada<sup>51, 52</sup>. Se han encontrado problemas para reproducir condiciones cálidas y húmedas al desarrollar modelos climáticos con estas características<sup>53</sup>. Tras numerosos estudios, el problema respecto a este tipo de atmósfera es que, para lograr que la temperatura de Marte se eleve sobre los 273 K sería necesario que el planeta tuviera una nube fraccional del 100% con una profundidad óptica de 10. Estas condiciones son irreales y no podrían haber ocurrido en Marte, pues esto implicaría que una atmósfera de este tipo mantendría la temperatura por debajo de los 260K o inclusive menos, ya que los modelos globales de clima sugieren que la temperatura promedio del planeta sería de 250 K. Sin embargo, en ciertos lugares podría haber agua líquida por periodos de tiempo determinados<sup>54</sup>.

Otra alternativa<sup>55</sup> sugiere que el dióxido de azufre liberado por los volcanes en concentraciones relativamente bajas podría haber bastado para mantener la temperatura promedio del planeta sobre los 273 K. Un modelo climático en tres dimensiones<sup>56</sup> comprobó que este gas pudo actuar como un eficiente gas de efecto invernadero. Sin embargo, existen dos problemas con esta hipótesis: La primera es que la concentración del gas sería cercana a la detectada en la atmósfera de Venus, y la segunda es que a esta concentración el dióxido de azufre tiende a formar aerosoles que enfriarían la superficie evitando alcanzar el punto de fusión del agua<sup>57</sup>.

La tercera propuesta sobre la composición de la atmósfera de Marte durante el periodo Noachiano, se basa en que el nitrógeno es el segundo gas más abundante de la atmósfera en la actualidad, lo cual hace suponer que en el pasado

pudo haber estado presente en una composición mayor. La estimación del reservorio actual de nitrógeno ha sido calculada en un rango de pocos milibares hasta 0.3 bar. Sin embargo, se desconoce que ocurrió con el reservorio inicial de nitrógeno de cientos de mbar que el planeta probablemente tuvo en el pasado<sup>58</sup>. Es por ello que la composición de nitrógeno en la atmósfera probablemente fue mucho mayor en el pasado. Sin embargo, el nitrógeno tuvo que ir desapareciendo de la atmósfera ya sea por efecto de la radiación ionizante, o por la fijación abiótica en el suelo en forma de compuestos, como los nitratos. Otro factor que sustenta a este modelo es la comprobación de que un incremento en la presión parcial de nitrógeno en la atmósfera de la Tierra incrementa el efecto invernadero y por lo tanto la temperatura<sup>59</sup>. La modelación de una atmósfera de dióxido de carbono y nitrógeno sugiere que un incremento en la presión parcial de nitrógeno podría ser capaz de elevar la temperatura del planeta sin la adición de nubes de dióxido de carbono o gases de efecto invernadero permitiendo la presencia periódica de agua líquida en Marte<sup>60</sup>. Este modelo es sumamente factible para explicar la atmósfera primitiva de Marte durante el periodo Noachiano y sin duda, dada la intensa actividad volcánica del periodo, debe considerarse al Nitrógeno como uno de los principales gases en la atmósfera del periodo ya que el nitrógeno diatómico es el gas volcánico más común. De hecho, en la actualidad se producen 2 teragramos de nitrógeno volcánico al año en la Tierra<sup>61</sup>.

## 2.7. Fijación de Nitrógeno

### 2.7.1 Fijación de Nitrógeno en la Tierra

En la Tierra el nitrógeno se encuentra principalmente como un gas diatómico ( $N_2$ ) prácticamente inerte, el cual es el componente mayoritario de la atmósfera de la Tierra (78.08 %)<sup>10</sup>. Aunque este elemento es extremadamente abundante en la atmósfera, existe un gran contraste respecto a los compuestos nitrogenados presentes en la corteza ya que la conversión de nitrógeno molecular en especies químicas más reactivas es un proceso altamente endotérmico. En la actualidad este proceso es realizado por dos vías. La primera de ellas es de manera abiótica, la cual ocurre en forma fotoquímica y en descargas eléctricas como los relámpagos.

Sin embargo, la fijación de nitrógeno hoy en día se realiza principalmente de manera biológica por algunos organismos diazotófos o fijadores de nitrógeno que pertenecen a los dominios archaea y bacteria los cuales llevan a cabo uno de los procesos metabólicos más caros que existen para fijar el nitrógeno. Esta fijación es realizada mediante la enzima nitrogenasa, la cual posee el centro catalítico  $MoFe_7S_9$  -el cual se ha encontrado en ocasiones con variaciones donde el molibdeno es reemplazado por hierro o vanadio-. Este centro catalítico es el que permite que el nitrógeno diatómico sea fijado biológicamente al alto costo de 16 ATP por molécula de nitrógeno<sup>61</sup>.

Aunque hoy en día existen seres vivos que son capaces de desempeñar este proceso, es necesario comprender cómo se fijaba el nitrógeno en el pasado ya que este proceso tuvo que ocurrir para que surgiera la vida.

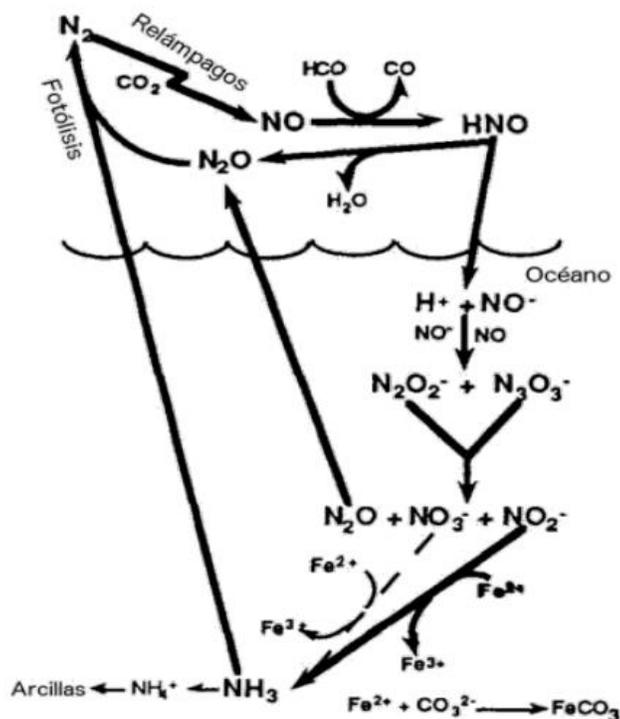
La vida tal y como la conocemos, en la Tierra requiere de varios tipos de macromoléculas. Sin embargo, dos de ellas contienen nitrógeno en su estructura, estas son los aminoácidos que forman las proteínas y las bases nitrogenadas que forman parte del ARN y ADN.

El nitrógeno es, por lo tanto, un elemento indispensable para los seres vivos y debió ser sumamente importante en los procesos que involucran el origen de la vida. Sin embargo, se tiene certeza de que la vida no pudo haberse originado a partir del nitrógeno diatómico de la atmósfera, sino que tuvo que haber una fijación de nitrógeno de manera adicional<sup>62</sup>.

Se ha planteado que este proceso ocurría en la Tierra primitiva por medio de la acción de relámpagos<sup>63</sup>, lo cual se ha simulado por medio de descargas eléctricas en una atmósfera de  $N_2$  y  $CO_2$  variando la concentración de ambos gases, observando un cambio de las especies formadas de acuerdo a la composición atmosférica. Se detectó que el principal producto es el óxido nítrico (NO) lo cual permite suponer que en presencia de agua se produciría azanona (HNO) en cantidades que oscilarían entre los  $10^7$  y  $10^8$  kg al año. Esta especie podría reaccionar consigo mismo formando especies como el diazenodiolato ( $HN_2O_2$ ) y la nitrosonitramida ( $HN_3O_3$ ) las cuales pueden decaer rápidamente a óxido nitroso ( $N_2O$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ) y nitrato ( $NO_3^-$ ).

### 2.7.2. Fijación de Nitrógeno en Marte

Desde hace tiempo se ha considerado la propuesta de que los principales constituyentes de la atmósfera primitiva de Marte serían dióxido de carbono y nitrógeno. Y se ha planteado<sup>64</sup> que podría haber existido un ciclo de nitrógeno (ver figura 16), mientras el planeta evolucionaba el nitrógeno atmosférico podía reaccionar mediante el shock térmico ocasionado por los impactos de asteroides y cometas o por descargas de relámpagos para formar otras especies produciendo principalmente NO. El cual en presencia de agua y un shock térmico se transforma en HNO. Esta especie es altamente reactiva por lo que en fase gas se dimeriza y deshidrata para formar N<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O. Sin embargo, como la tasa de dimerización es lenta y el HNO es soluble en agua, prácticamente todo este compuesto sería disuelto en un océano primitivo. En el océano el HNO se transforma en dos etapas. Primero se disocia en H<sup>+</sup> y NO<sup>-</sup>. Posteriormente el ión NO<sup>-</sup> puede reaccionar consigo mismo para formar N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> y N<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dada la baja estabilidad de estas especies, éstas tienden a decaer formando N<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. El N<sub>2</sub>O formado volvería a la atmósfera para ser fotolizado de vuelta a nitrógeno diatómico y así volver a iniciar el proceso. Esto llevaría a formar reservas de nitratos y nitritos en el planeta. Estos compuestos podrían haber sufrido una reducción por medio de cationes metálicos de Fe<sup>2+</sup> formando amoniaco y el ión amonio.



**Figura 16.** Posible ciclo de nitrógeno en Marte primitivo. Se puede apreciar cómo se forma  $NO$  a partir de la descarga de relámpagos en una atmósfera de  $N_2$  y  $CO_2$ . En presencia de agua se forma  $HNO$  el cual es soluble y se disocia en el océano en  $H^+$  y  $NO^-$ . El  $NO^-$  puede reaccionar consigo mismo formando  $N_2O_2^-$  y  $N_3O_3^-$  los cuales son inestables y se descomponen en  $N_2O$ ,  $NO_3^-$  y  $NO_2^-$ . El  $N_2O$  es un gas que vuelve a la atmósfera y es fotolizado para volver a formar  $N_2$ . Los iones  $NO_3^-$  y  $NO_2^-$  pueden ser reducidos mediante reacciones con  $Fe^{2+}$  a amoníaco y amonio. Modificada de Mancinelli, R. (1996)<sup>64</sup>.

Por mucho tiempo se ha buscado la presencia de nitratos en Marte y no se había encontrado evidencia de que se hubieran formado, por lo cual, el ciclo de nitrógeno presentado anteriormente parecía no haber ocurrido y esto hacía suponer que la vida nunca había surgido en Marte. Sin embargo, recientemente el instrumento *SAM* (*Sample Analysis at Mars*) a bordo del *MSL* (Mars Science Laboratory) detectó compuestos oxidados de nitrógeno en sedimentos del cráter Gale en Marte<sup>65,66</sup>. Lo cual demostraría que efectivamente existieron las condiciones necesarias para que existiera un ciclo abiótico de nitrógeno que pudo

haber presentado las condiciones necesarias para que surgiera la vida en este planeta.

Se ha planteado que los nitratos encontrados en Marte tienen una relación directamente proporcional con los percloratos encontrados en la misma zona.<sup>67</sup> y que la relación nitrato/perclorato es menor que en la Tierra, lo cual sugiere que podría haber diferentes mecanismos de formación de nitratos y percloratos en la Tierra y Marte. Es por ello que es necesario estudiar las especies cloradas junto con las diferentes especies fijadas del nitrógeno<sup>67</sup>.

## **2.8. El Cloro en Marte**

Marte sufrió una actividad volcánica muy intensa durante el periodo Noachiano por lo cual la mayor parte de las rocas que datan de este periodo son basaltos y filosilicatos (generalmente formados a partir del metamorfismo del olivino), esto es de gran ayuda para el estudio de otras sustancias presentes que tienen un importante papel en Marte, ya que se ha detectado que el magma eyectado de los volcanes, presente en el suelo basáltico de Marte se encuentra enriquecido en cloro<sup>68</sup>. La abundancia de cloro en el pasado es importante porque eso podría implicar que desde ese tiempo sufrió procesos de oxidación para formar percloratos, los cuales se han encontrado también junto con el ión clorato en una meteorita marciana<sup>69</sup>. Además, los percloratos parecen estar distribuidos globalmente en Marte ya que han sido encontrados en al menos cuatro ubicaciones distintas<sup>70, 71, 72, 73, 74</sup>. Algo que destaca es que estos compuestos han sido detectados tanto en material suelto como en rocas que datan de hace miles de

millones de años<sup>75</sup>, pero surge un problema sobre cómo justificar su presencia, ya que en la actualidad se había propuesto su formación mediante reacciones de compuestos clorados debido a la radiación ultravioleta sobre la atmósfera de Marte<sup>76,77</sup>, sin embargo, esto no parece explicar cómo es que se formaron hace miles de millones de años.

## **2.9. Difracción de rayos X**

### *2.9.1. Principio de la técnica*

Como su nombre lo indica, es una técnica analítica en la cual, mediante la difracción de un haz de rayos X, es posible determinar las fases cristalinas presentes en una muestra. Este efecto se observa cuando la radiación electromagnética incide en estructuras periódicas con variaciones geométricas que presentan una longitud de la misma escala que la radiación incidente. Dado que en los cristales la distancia interatómica suele estar en un rango de 0.15 a 0.4 nm se suelen emplear rayos X de entre 3 y 8 keV de energía<sup>78</sup>.

En este rango de energía existen tres tipos de interacción relevantes: El primero consiste en la fotoionización de los electrones en la cual los electrones pueden ser liberados de su estado basal mediante la interacción con la radiación. Dado que el momento y la energía son transferidos a los electrones excitados la fotoionización da como resultado una dispersión inelástica; En segundo lugar, es posible que también se presente la dispersión de Compton, proceso en el cual, la longitud de onda de la radiación electromagnética aumenta al colisionar con un

electrón sin excitarlo, y dada la transferencia energética en el proceso, ocurre una dispersión inelástica; y, por último, la dispersión de Thompson, que, a diferencia de los procesos anteriores, los electrones oscilan a la misma frecuencia de la radiación electromagnética permitiendo que la radiación sea absorbida y liberada a la misma longitud de onda. La conservación de la longitud de onda implica que la energía del haz se conserva, lo cual hace de ésta una dispersión elástica, siendo ésta la que se emplea para el análisis mediante difracción de rayos X.<sup>79</sup>

Cuando la radiación incidente ha interactuado con un electrón puede ser dispersada de forma elástica, sin embargo, esta dispersión ocurre en diferentes direcciones, es por ello que es necesario que las muestras tengan una conformación espacial bien definida de modo que exista una interferencia constructiva y así se cumpla la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = \lambda n$$

Dónde:

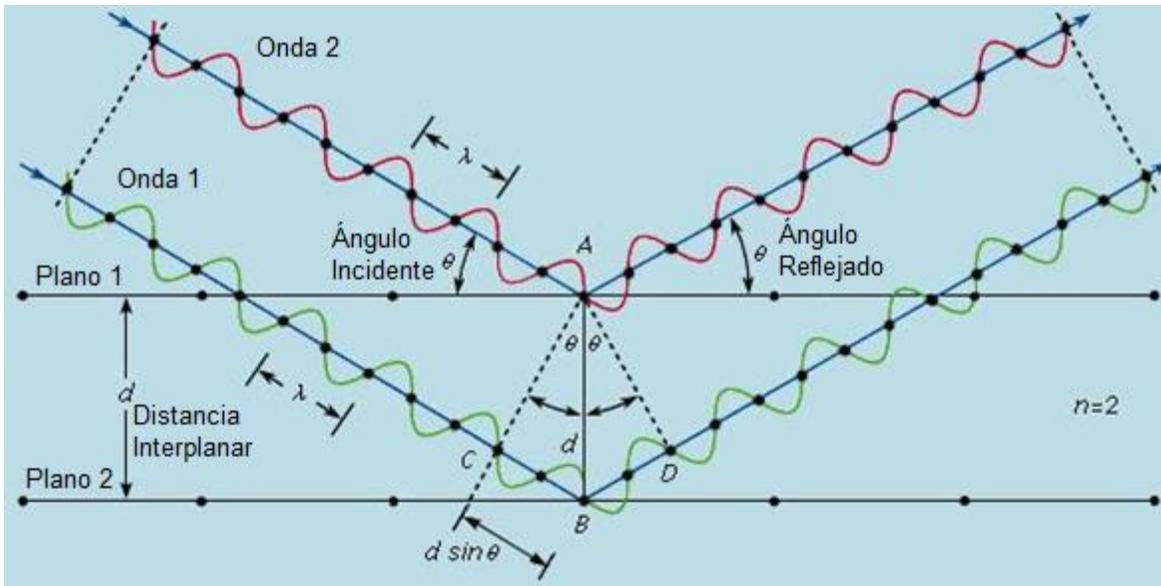
$d$  es la distancia interplanar

$\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el plano de dispersión

$\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X

$n$  debe ser un número entero para que se cumpla la ley de Bragg

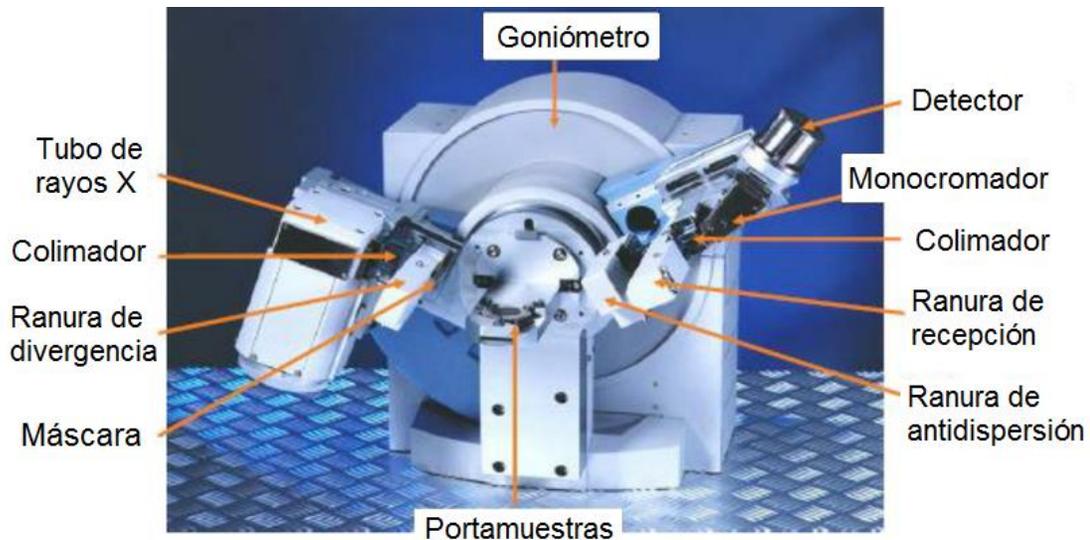
Esta establece que la longitud de onda de la radiación electromagnética debe ser igual a dos veces la distancia interplanar de la estructura cristalina por el seno del ángulo entre el haz incidente y el plano de dispersión esto puede observarse con mayor claridad en la figura 17.



**Figura 17.** Se puede observar que las ondas 1 y 2 se encuentran en fase interactuando con los átomos A y B de un cristal que tiene una distancia interplanar  $d$ . Se puede observar que el ángulo incidente  $\theta$  es igual al ángulo reflejado. Esta condición debe cumplirse para que las ondas se mantengan en fase tras ser reflejadas haciendo que la longitud  $CBD$  sea un número entero  $n$  de la longitud de onda  $\lambda$ . Esto a su vez implica que las distancias  $CB$  y  $BD$  deben ser iguales entre sí y al producto de la distancia por el seno del ángulo incidente  $d \sin \theta$ . Si todo lo anterior ocurre se cumplirá la Ley de Bragg:  $2d \sin \theta = \lambda n$ . En caso de que  $n$  no sea un número entero, las ondas se encontrarán desfasadas lo cual ocasionará una interferencia destructiva que las destruirá. Modificada de Enciclopedia Britannica (2016)<sup>80</sup>.

### 2.9.2. Instrumentación de un difractómetro de rayos X

La medición mediante la difracción de rayos X requiere de distintos componentes para mejorar la eficiencia del análisis. En la figura 18 se muestran estos componentes.



**Figura 18.** Partes de un difractor de rayos X. Modificado de Zaidi, S. R. & Sitepu H. (2011)<sup>81</sup>.

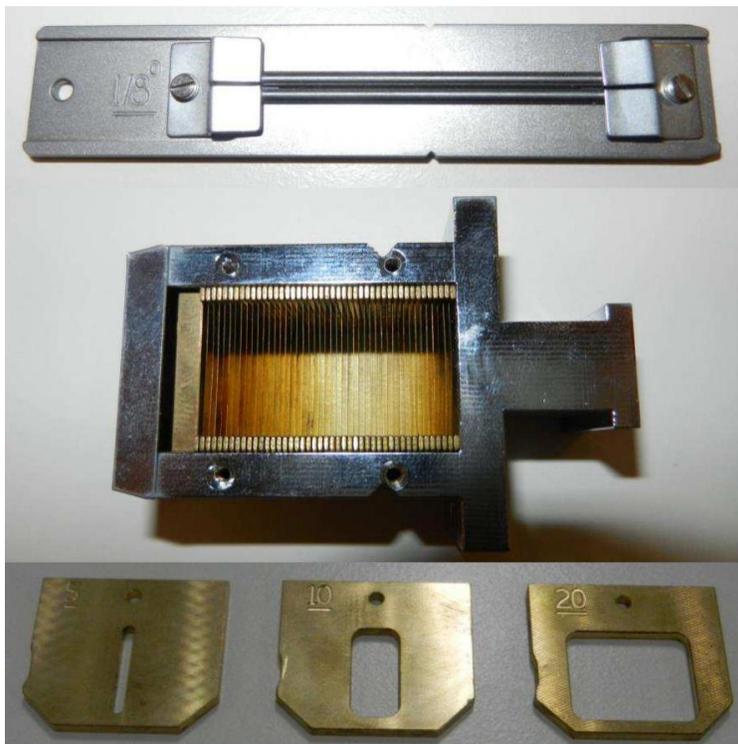
Los rayos X suelen ser producidos cuando una partícula cargada con suficiente energía cinética es detenida rápidamente. Esto se hace experimentalmente en un tubo de rayos X. El sistema consiste básicamente en un tubo de rayos catódicos en el cual, los electrones son producidos en un cátodo (generalmente suele ser un filamento de Tungsteno) calentado a altas temperaturas y al ser generados salen a gran velocidad. En el otro extremo se coloca un ánodo (generalmente suele ser de cobre) donde los electrones serán detenidos produciendo los rayos X. Estos podrán emerger a través de una ventana de berilio.

Los rayos X salen del tubo en una gran variedad de direcciones. Para ello se requiere emplear un colimador (figura 19), a través del cual, la trayectoria del haz es homogeneizada, el colimador suele limitar la divergencia horizontal de los rayos.

A pesar de que la trayectoria de los rayos X es homogeneizada, se utiliza una ranura de divergencia (figura 19) para bloquear los rayos que siguen una trayectoria abierta. El tamaño de la ranura es muy importante, ya que, aunque esta reduce la

intensidad del haz también mejora la resolución de la medición. Esta ranura suele limitar la divergencia vertical de los rayos.

Una vez que ha sido mejorada la divergencia de los rayos se emplea una máscara (figura 19), la cual sirve para limitar el último paso de los rayos para hacer una medición más fina. El acomodo y funcionamiento del sistema colimador, ranura y máscara se puede observar en la figura 20.

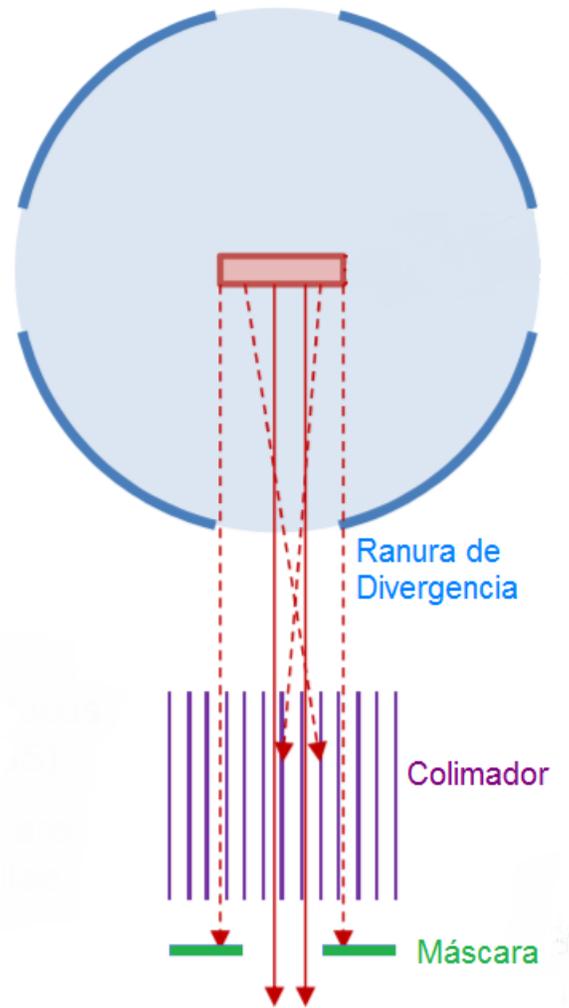


Ranura de divergencia

Colimador

Máscara

**Figura 19.** Dispositivos utilizados para disminuir la divergencia de los rayos X incididos. Modificado de Döbelin, N. (2013)<sup>82</sup>.



**Figura 20.** Sistema Ranura de divergencia – colimador- máscara. Se puede observar como la ranura de divergencia la disminuye de forma vertical. Posteriormente el colimador la disminuye de forma horizontal y por último la máscara terminar por limitar los últimos rayos. Modificado de Döbelin, N. (2013)<sup>82</sup>.

Tras pasar por el sistema anteriormente mencionado, la radiación incide sobre la muestra y es difractada. El haz difractado debe volver a pasar a través de un sistema similar de ranura-colimador para pasar por un monocromador.

Una vez que la radiación no deseada es eliminada, la resultante pasa al detector. Básicamente existen tres tipos de ellos: 1) Es conocido como detector de centelleo, donde los fotones de los rayos X son transformados a una señal eléctrica

en dos pasos. Primero, el fotón colisiona con una película de fósforo que recubre un cristal de yoduro de sodio dopado con talio. Este, produce fotones en la región del azul del espectro visible, los cuales son transformados a señales eléctricas mediante un fotomultiplicador; 2) Detector de gas. Estos se basan en el principio de que los rayos X son capaces de ionizar los átomos de un gas inerte. Dentro del detector se encuentra una mezcla de un gas inerte con uno más reactivo como metano (para disminuir el tiempo muerto del sistema) y un alambre que permite que los iones formados sean acelerados hacia él, ocasionando una mayor ionización del gas. Los electrones transferidos al alambre dan como resultado una señal eléctrica; 3) Detector híbrido de estado sólido. Estos se basan en el principio de la semiconducción, ya que contienen un extremo dopado por átomos de la familia 15 ricos en electrones y otro con deficiencia de ellos al contener átomos de la familia 13, generando una brecha energética. Cuando los fotones de rayos X inciden en el detector, la energía de estos es capaz de superar la brecha energética uniendo un par electrón-hueco, que da como resultado una señal eléctrica. Este es el tipo de detector más novedoso y tiene la ventaja de ser extremadamente sensible al ser capaz de detectar con precisión la posición exacta de cada uno de los fotones recibidos, lo cual permite crear un perfil característico de diferencia de potencial en función del tiempo de cada fotón recibido. De esta manera cada fotón es separado de acuerdo a su energía permitiendo optimizar los resultados seleccionando solamente los datos significativos.

La parte más importante para realizar determinaciones precisas es el goniómetro. Su función es rotar para probar distintas orientaciones de la muestra.

Sin embargo, los cambios de ángulo deben ser sumamente precisos, ya que el rayo incidente es muy pequeño.

### *2.9.3. Método de difracción de polvos*

Este método consiste en la fina pulverización de la muestra para formar un polvo fino de partículas finas orientadas completamente al azar. El polvo obtenido es colocado en un portamuestras para ser introducido en el difractómetro y ser sometido al haz de rayos X. Para asegurar que la orientación de las partículas finas es completamente aleatoria, el eje del portamuestras se hace girar en el camino del haz durante la exposición, mientras que el detector gira alrededor para tomar las señales de la difracción<sup>83</sup>.

En este método cada cristal dentro del polvo presentará un plano frente al haz de rayos X. Aunque la mayoría de los cristales de la muestra no vayan a difractar la luz, se considera que hay los suficientes cristales orientados correctamente para dar señales positivas. En este caso la distribución aleatoria de los cristales generará una serie de círculos concéntricos de los rayos difractados, cuyo radio, respecto al centro del patrón corresponderá a una señal característica de una fase cristalina dentro de la muestra. Cada una de esas señales puede ser presentado en un gráfico (difractograma) que presentará la intensidad relativa de respuesta respecto al ángulo  $2\theta$  producido por la difracción.

### *2.9.4. Cuantificación mediante difracción de rayos X*

La composición de una muestra analizada mediante difracción de rayos X depende del tipo y la cantidad de fases cristalinas presentes en ella. Para lograr

determinar cada una de estas fases se han elaborado distintas técnicas. A continuación, se presentan las dos técnicas más utilizadas en la actualidad.

#### *2.9.4.1. Análisis proporcional relativo a la intensidad (RIR)*

Este método se basa en el principio de que la intensidad de los picos de difracción es determinada por un conjunto de factores. Sin embargo, se asume que todos los factores, exceptuando la concentración del analito, pueden ser reducidos a un valor constante. Esto permite emplear la intensidad y el área de los picos para determinar la concentración de las fases presentes en la muestra. Para hacer esto se emplea un estándar de referencia que, por convención internacional, es el corindón. La cuantificación efectuada mediante este método se logra mediante la relación entre las señales del estándar respecto a las señales de las demás fases cristalinas. Con la tecnología actual, las bases de datos más importantes (ICDD e ICSD) contienen miles de patrones de difracción, los cuales poseen el índice RIR (intensidad de señal respecto a intensidad de corindón,  $I/I_c$ ) de cada una de los compuestos dentro de las fichas, lo cual permite hacer análisis semicuantitativos empleando estos índices<sup>83</sup>.

#### *2.9.4.2. Análisis mediante el método de Rietveld*

Este método fue desarrollado para resolver los principales problemas de la difracción de rayos X de polvos. Se había observado que existían problemas con el traslape de picos de la difracción debido a diversos factores como la simetría de las fases, fallas ocasionadas por la resolución del equipo y la distribución no aleatoria de la muestra ocasionando una orientación preferente. Por lo cual se propuso utilizar un método matemático que permitiera diferenciar las señales a pesar de su traslape.

El método emplea un enfoque integral de mínimos cuadrados que permite perfeccionar un perfil de línea teórica hasta que coincida perfectamente con el perfil experimental. A diferencia del método RIR donde se realiza una integración de la intensidad de los picos característicos de las fases, el método de Rietveld se aplica al rango angular total del patrón de difracción incrementando la precisión de los datos adquiridos. El refinamiento de los datos mediante este método, se realiza ajustando el modelo de los parámetros usados en el cálculo del patrón de difracción. Los principales ajustes se realizan a la forma del pico influenciada por la disposición, tamaño y forma de la muestra, también a la aleatoriedad de la distribución de los polvos influenciada por la existencia de una orientación preferente de la muestra. Para lograr una cuantificación completa de la muestra, se requiere que el perfil teórico coincida a la perfección con el experimental<sup>83</sup>.

### **3. Procedimiento Experimental**

#### **3.1. Montaje del sistema para simular impactos de cometas**

De acuerdo a los antecedentes se pretende simular impacto de cometas y meteoritos sobre material altamente clorado, por lo que se decidió utilizar un monocristal de cloruro de sodio. Para este trabajo se emplearon ventanas compradas a la empresa Sigma-Aldrich para equipos de espectroscopía infrarroja por su alto contenido de pureza cuyo tamaño comercial es de 29.5 x 14.5 x 4 mm (ver figura 21).

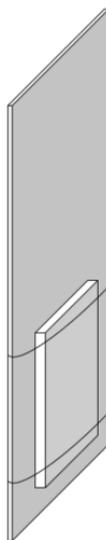


**Figura 21.** Ejemplo de ventana de NaCl empleada para los experimentos.

El sistema de simulación de impactos de cometas y meteoritos consiste en un reactor de vidrio marca pyrex diseñado en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares, fabricado en el taller de soplado de vidrio del mismo instituto, donde se coloca la ventana de NaCl, la cual

se irradiará con un láser de estado sólido Nd-YAG, el cual produce un plasma de corta duración, que simularía la entrada de un bólido.

La ventana de NaCl es atada a un portaobjetos utilizando un alambre de aleación de nicromo (HAI-NiCr 80) marca Harrison Alloys Inc. como se muestra en la figura 22, posteriormente se coloca dentro del reactor de vidrio Pyrex de aproximadamente un litro de capacidad adaptado con una llave de teflón para alto vacío compuesta por tres empaques de tipo o'ring (ver figura 23), esta llave permite conectar al reactor con la línea de vacío.



**Figura 22.** Esquema que muestra la forma en la que se ataron las ventanas a un portaobjetos.



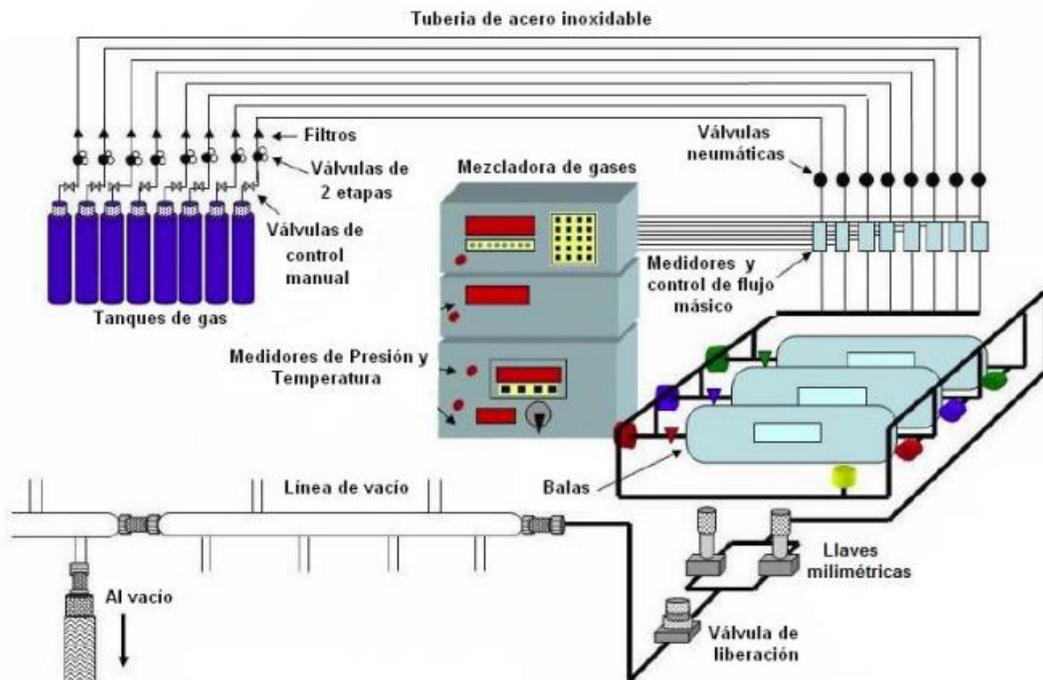
**Figura 23.** Reactor de vidrio donde fue introducido el portaobjetos con el cristal de cloruro de sodio.

Una vez colocado el portaobjetos, se cerró el reactor y se llevó a la línea de vacío para evacuar los gases de la atmósfera de la tierra a una presión de  $8.25 \times 10^{-3}$  mbar y posteriormente ser llenado con la mezcla gaseosa.

### **3.2. Preparación de la atmósfera del periodo Noachiano**

Para la realización de este experimento se prepararon dos atmósferas de diferentes composiciones. La primera de ellas fue la atmósfera de Marte que simula al periodo Noachiano<sup>60</sup> y la segunda fue la atmósfera actual de Marte<sup>49</sup>. Para realizar lo anterior se utilizó CO<sub>2</sub> grado 4.6 (Pureza 99.996%), N<sub>2</sub> grado 4.8 (Pureza 99.998%) y Ar grado 4.8 (Pureza 99.998%) de la marca Praxair. Los tanques fueron almacenados en un cuarto de gases no tóxicos, separado del laboratorio. Cada tanque fue conectado a un regulador de dos etapas con filtro de partículas de 2  $\mu$ m y cada uno fue conectado a una tubería de acero inoxidable a través de la cual los gases llegan al laboratorio. Al final de cada tubería existe una válvula restrictiva de flujo que impide el retroceso del gas hacia su respectivo tanque. Al haber pasado la válvula restrictiva, el gas pasa a un medidor de conductividad térmica que permite controlar el flujo de los gases que conformarán la mezcla. Para ello se emplea un mezclador de gases marca Linde modelo FM-4660, la cual es capaz de elaborar mezclas de hasta 8 gases. El flujo mínimo de llenado es de 2 ml/min y el máximo de 20 ml/min. Tras seleccionar la composición de la mezcla y seleccionar el flujo de llenado los gases, éstos pasan a un cilindro de acero inoxidable cuyo volumen es de cuatro litros (el laboratorio cuenta con 3 cilindros) donde la mezcla es almacenada hasta el momento de su uso. El cilindro se encuentra conectado a una

línea de vacío de vidrio mediante una tubería de acero inoxidable que pasa por una válvula neumática y un transductor Omega PX-602 que a su vez se encuentra conectado a un medidor de presión Omega DP-350. La tubería de acero se divide en dos válvulas de flujo milimétrico Nupro 55-4BMG y Nupro SS-4BMRG, con las cuales se controla manualmente el flujo de la mezcla de gases del cilindro de almacenamiento a la línea de vacío. La línea de vacío cuenta con dos detectores de presión, uno de vacío medio Leybold TR 301 con filamento de tungsteno y otro de alta presión Leybold DI 2000 los cuales detectan presiones de  $9.9 \times 10^{-4}$  mbar y 2 000 mbar respectivamente. Estos detectores se conectan un medidor Combitron CM 351 equipado con un microprocesador. La línea de vacío tiene llaves plásticas de alto vacío con tres empaques tipo o'ring. Dichas llaves permiten el llenado y la evacuación del reactor utilizado, ya que la línea se encuentra conectada por medio de una manguera metálica a una bomba de vacío marca Balzers ALCATEL serie PASCAL 2005, la cual tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de 11.1 m<sup>3</sup>/hr y alcanza una presión de 10<sup>-3</sup> mbar. El sistema completo de mezclado de gases puede ser observado en la figura 24.



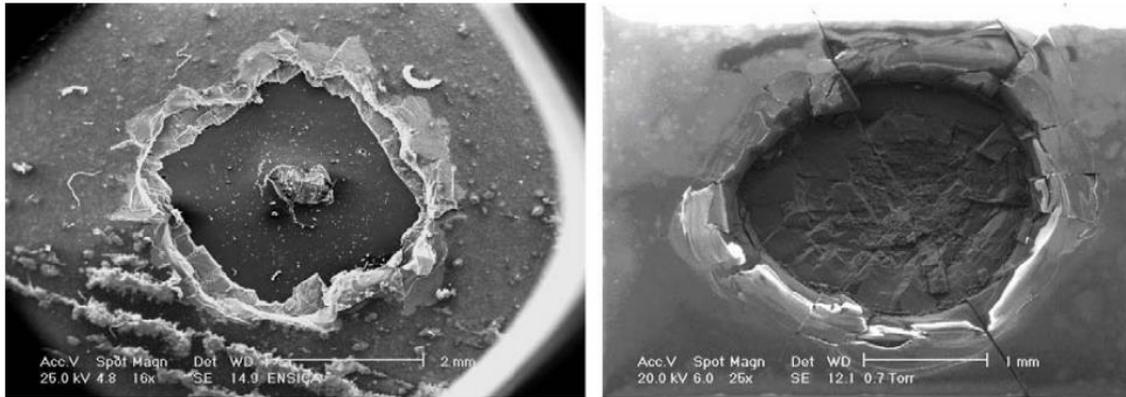
**Figura 24.** Sistema de mezclado de gases. Tomada de Rojas, J.A. (2013) <sup>84</sup>

Finalmente fueron llenados 2 reactores. El primero fue llenado con la atmósfera de Marte durante el periodo Noachiano y el segundo con la atmósfera actual de Marte. Ambos reactores fueron llenados a una presión de 1 000 mbar antes de su posterior irradiación.

### 3.3. Simulación de impactos empleando un láser

En este experimento se simularon los impactos de asteroides que ocurrían durante el periodo Noachiano empleando un láser. Esto se realizó mediante la técnica de ablación láser, la cual permite simular impactos mediante la producción de ondas de choque. En el pasado la simulación de impactos normalmente se realizaba empleando lanzadoras o explosivos. Sin embargo, se ha demostrado que

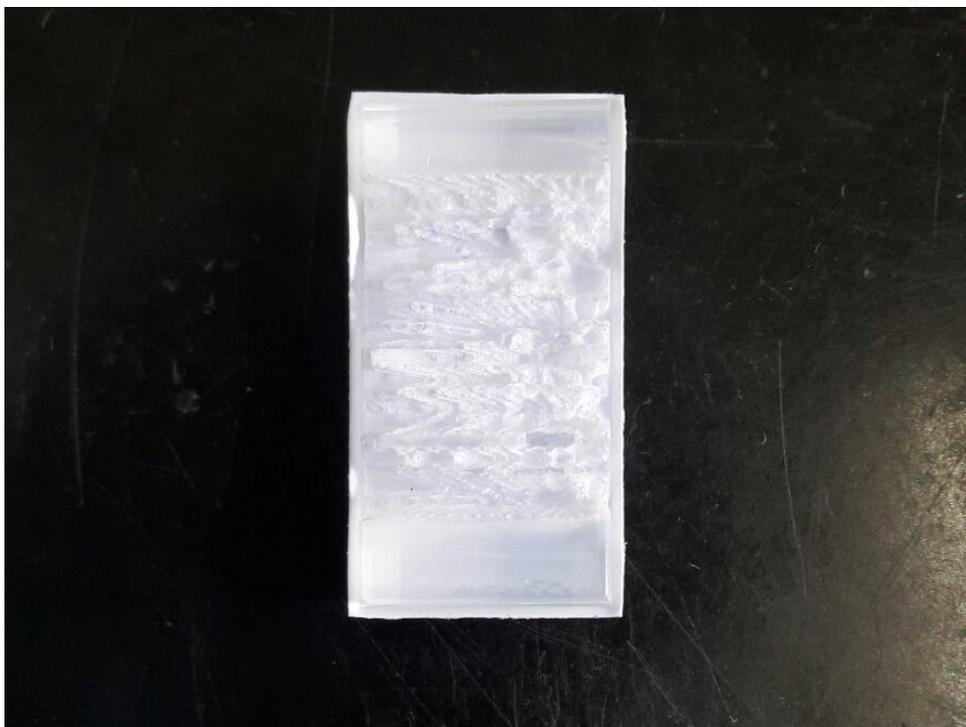
las altas presiones y la escasa duración de los impactos al utilizar un láser son características muy similares a las que ocasionan pequeños impactadores que viajan a gran velocidad (ver figura 25)<sup>85</sup>.



**Figura 25.** Comparación entre la ablación láser (izquierda) y un impacto a alta velocidad (derecha) que muestra como la ablación láser puede servir para simular impactos. Tomada de Boustie, M. (2008)<sup>85</sup>.

La simulación de impactos se realizó en el laboratorio empleando un láser de estado sólido de Nd-YAG (Neodimio - Itrio, Aluminio, Granate) marca Surelite modelo II-10 Continuum cuya longitud de onda es  $1.064 \mu\text{m}$ . El experimento fue realizado a una frecuencia de 10 Hz impactando con una energía de 300 mJ cada  $7\text{ns}$ . El haz del láser es enfocado mediante un lente plano-convexo que posee una distancia focal de 5 cm. La ablación láser fue realizada a esta frecuencia para disminuir los tiempos de irradiación y la energía fue fijada en la cifra anteriormente mencionada debido a que en esas condiciones se genera tanto el plasma, como la onda de choque.

Cada uno de los cristales de cloruro de sodio fue irradiado por la misma cara (ver figura 26) por cuatro horas reciclando la atmósfera cada hora para evitar el desgaste de la misma.



**Figura 26.** Cristal de cloruro de sodio tras la irradiación.

### **3.4. Metodología de análisis**

Los productos sólidos de la irradiación (ver figura 27) fueron almacenados en viales de polipropileno marca Wheaton y fueron llevados al laboratorio de difracción de rayos X en el Instituto de Geología de la UNAM para su análisis.

Además, también mediante difracción de rayos X, se hizo un análisis de cloruro de sodio marca J.T. Baker, grado ACS, pureza  $\geq 99.8\%$ , perclorato de sodio marca Sigma-Aldrich, grado ACS, pureza  $\geq 99.8\%$ , nitrato de sodio marca Merck grado analítico, pureza  $\geq 99\%$  y nitrito de sodio marca J.T. Baker grado analítico, pureza  $\geq 98.6\%$  para compararlos con los datos obtenidos de los productos generados de la irradiación. Las muestras se molturaron y homogeneizaron en un mortero de ágata y se hicieron pasar a través de un tamiz de  $75\ \mu\text{m}$ . Los polvos

fueron colocados, de manera uniforme y compacta en un portamuestras de aluminio de doble carga donde fueron medidas. El análisis fue realizado mediante geometría de reflexión, en un difractómetro Empyrean (PANalytical) equipado con tubo de cobre de foco fino, filtro de níquel y detector PIXcel 3D. El sistema cuenta con las bases de datos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) y también International Centre for Diffraction Data (ICDD). El análisis realizado mediante difracción por este equipo está certificado, calibrado y estandarizado con estándares del NIST (National Institute of Standards and Technology).



**Figura 27.** Imagen del reactor tras la irradiación.

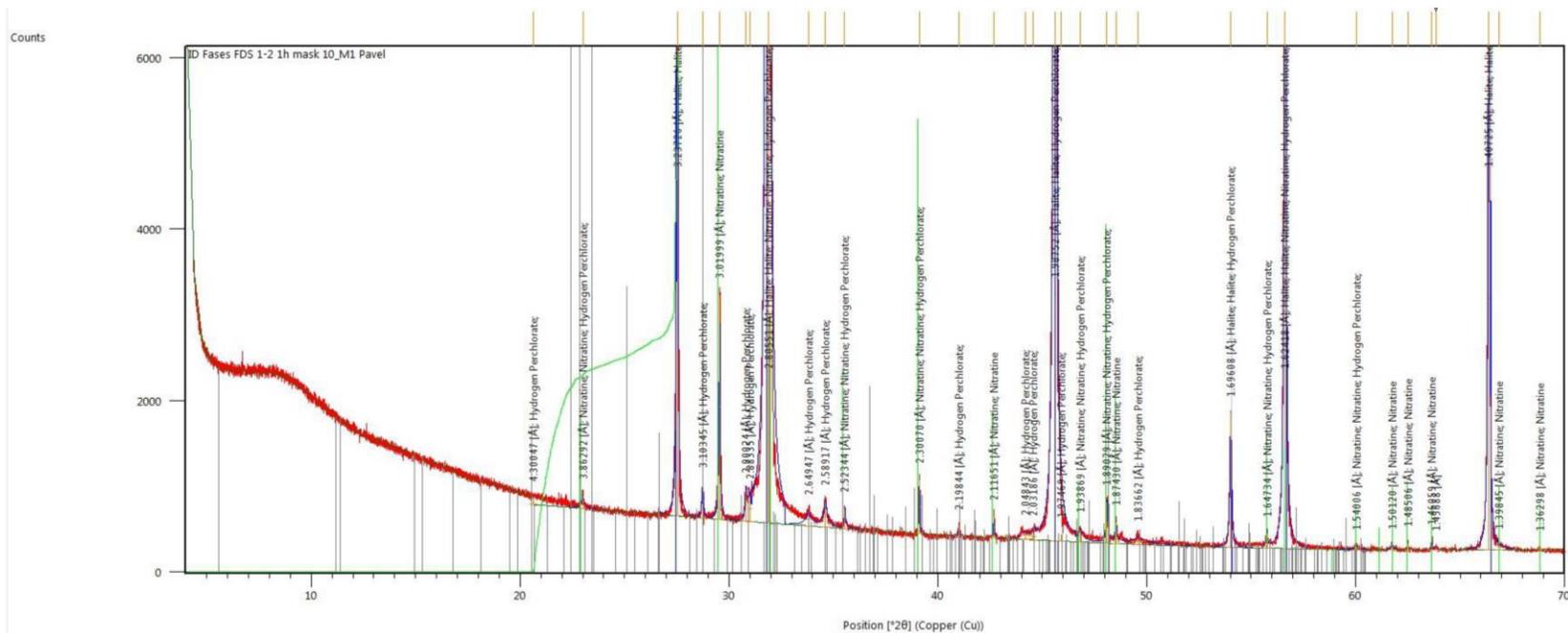
## **4. Resultados**

### **4.1. Experimento preliminar sobre ventana de cloruro de sodio**

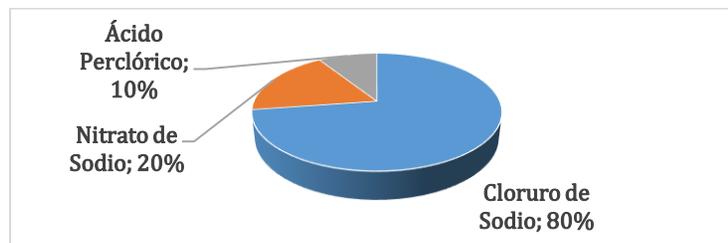
El primer experimento realizado consistió en irradiar una ventana de cloruro de sodio por 20 horas dentro de una atmósfera simulada de Marte actual (96% CO<sub>2</sub>, 2% N<sub>2</sub>, 2% Ar). En este caso la atmósfera no fue reciclada. Esto se realizó con el objetivo de determinar si era posible formar compuestos oxidados de nitrógeno y cloro dentro de una atmósfera actual de Marte exagerando el tiempo de irradiación. Este fue un experimento preliminar, ya que al no cambiar la atmósfera dónde fue irradiado el cristal se esperaba un desgaste de la misma. Esto implica que una atmósfera compuesta principalmente por dióxido de carbono irradiada por un largo periodo de tiempo tendería a descomponerse principalmente en monóxido de carbono y oxígeno, lo cual favorecería las condiciones oxidantes para que se formaran especies oxidadas de nitrógeno y cloro. Si bajo estas condiciones no se formaban estos compuestos, probablemente no se formarían bajo otras condiciones. Los productos de este experimento fueron analizados de forma semicuantitativa. El difractograma resultante de este experimento, puede observarse en la figura 28, la composición semicuantitativa de los productos de la irradiación en la figura 29 y un resumen de los resultados en la tabla 2.

En el difractograma puede apreciarse que las señales más intensas pertenecen a halita (NaCl) pero también se encontraron señales de nitratina (NaNO<sub>3</sub>) y perclorato de hidrógeno (HClO<sub>4</sub>). El análisis semicuantitativo dio como resultado que los productos de la irradiación contenían una composición  $\geq 80\%$  de cloruro de sodio,  $< 20\%$  de nitrito de sodio y  $< 10\%$  de ácido perclórico. Si bien era

entendible que existiera cloruro de sodio que no hubiera sufrido ningún cambio tras la irradiación o que el nitrato de sodio se hubiera formado por la presencia de nitrógeno en la atmósfera, era extraño que se hubiera formado ácido perclórico, ya que en el experimento no existía ninguna fuente de hidrógeno. En ese momento se planteó que podía deberse a contaminación de agua en la reacción o a una falla en la cuantificación del experimento ya que como se mencionó, el análisis fue realizado en una rutina semicuantitativa, ya que se disponía de poca cantidad de muestra para programar una rutina de medición más precisa. A pesar de lo anterior, todo parecía indicar que el ión perclorato se encontraba en la muestra lo cual daba pie a continuar realizando más experimentos.



**Figura 28.** Difractograma ampliado de los productos de la irradiación de una ventana de cloruro de sodio en una atmósfera de Marte actual por 20 horas sin reciclar la atmósfera.



**Figura 29.** Composición semicuantitativa de los productos de la irradiación de una ventana de cloruro de sodio en una atmósfera de Marte actual por 20 horas sin reciclar la atmósfera.

## 4.2. Experimento preliminar con halita de Baja California

Debido al elevado costo de las ventanas de cloruro de sodio empleadas para el primer experimento se optó por utilizar fragmentos de un cristal de aproximadamente 1 kilogramo de peso obtenido de un salar de Baja California. A pesar de que era un cristal obtenido de la naturaleza y podía poseer impurezas, se esperaba que el análisis permitiera cuantificar las especies formadas tras la irradiación.

En este caso y dado el éxito obtenido en el experimento anterior se optó por realizar el experimento dentro de la atmósfera actual de Marte (96% CO<sub>2</sub>, 2% N<sub>2</sub>, 2% Ar) y una de Marte durante el periodo Noachiano aumentando el contenido de nitrógeno (66.7% CO<sub>2</sub> y 33.3% N<sub>2</sub>). En esta ocasión no se presentan los difractogramas debido a que no aportan información relevante del experimento. Los análisis realizados indicaban que era imposible cuantificar los productos de la irradiación debido a la contaminación natural inherente de la muestra. Esto se demostró al observar que, tanto en el análisis de la halita antes de ser irradiada, como en el producto de la irradiación dentro la atmósfera de Marte actual y dentro de la atmósfera de Marte durante el periodo Noachiano, se obtenían exactamente las mismas señales. Esto llevó a replantear el experimento. En primer lugar, quedó descartada la opción de utilizar cloruro de sodio de una fuente natural, y en segundo, se determinó que era importante tener la certeza de los contaminantes presentes en la muestra antes de irradiarla y también se propuso analizar sales puras de los posibles productos de la irradiación para así tener certeza de su formación.

### **4.3. Análisis de ventana de cloruro de sodio y reactivo de laboratorio**

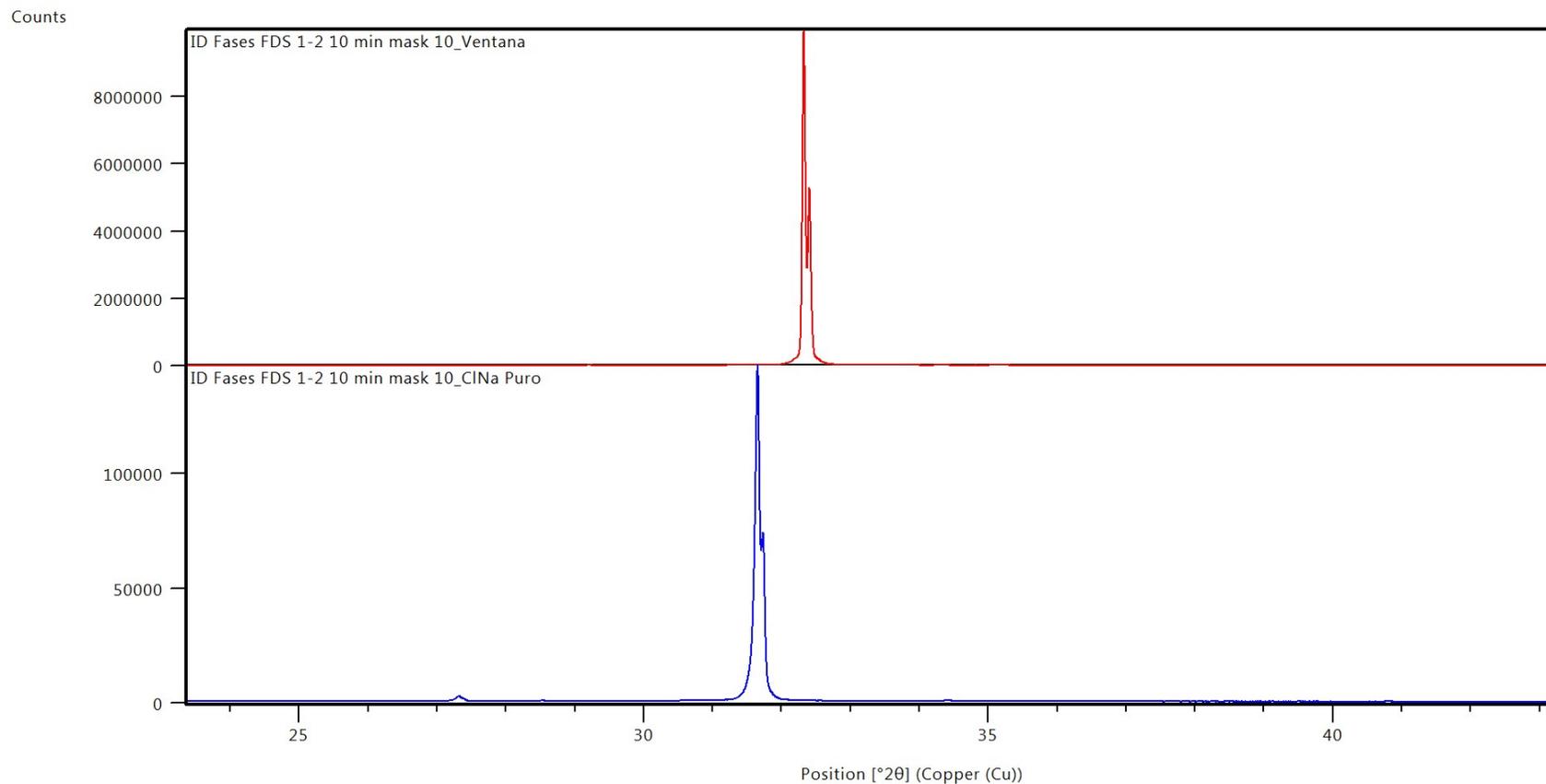
Debido a que fracasó el intento de utilizar una fuente natural de cloruro de sodio, fue necesario comprar ventanas de alta pureza para equipos de infrarrojo. Inicialmente se propuso introducir directamente la ventana al difractómetro para identificar a los principales contaminantes antes de la irradiación. Sin embargo, la determinación presentó dos problemas: el primero de ellos, fue que la ventana, al ser un monocristal, presentaba señales mucho más intensas que los polvos. Por otra parte, la ventana no lograba cubrir por completo el portamuestras, lo cual ocasionó que hubiera un desplazamiento en las señales del difractograma. Para comprobar lo anterior se realizó el análisis de una muestra de cloruro de sodio marca J.T. Baker, grado ACS, pureza  $\geq 99.8\%$ . En la figura 30 se puede observar la comparación entre las señales del reactivo del laboratorio y la ventana introducida directamente.

Se decidió no molturar la ventana de cloruro de sodio para realizar más análisis, ya que de esta manera sería destruida y ya no podría ser irradiada. En vez de eso se decidió buscar cuales podrían ser los contaminantes principales dentro de la muestra de cloruro de sodio y también se buscaron a los productos principales que se esperarían tras la irradiación para tener certeza de que no se encontraban presentes en un inicio. El resultado del análisis puede observarse en la figura 31.

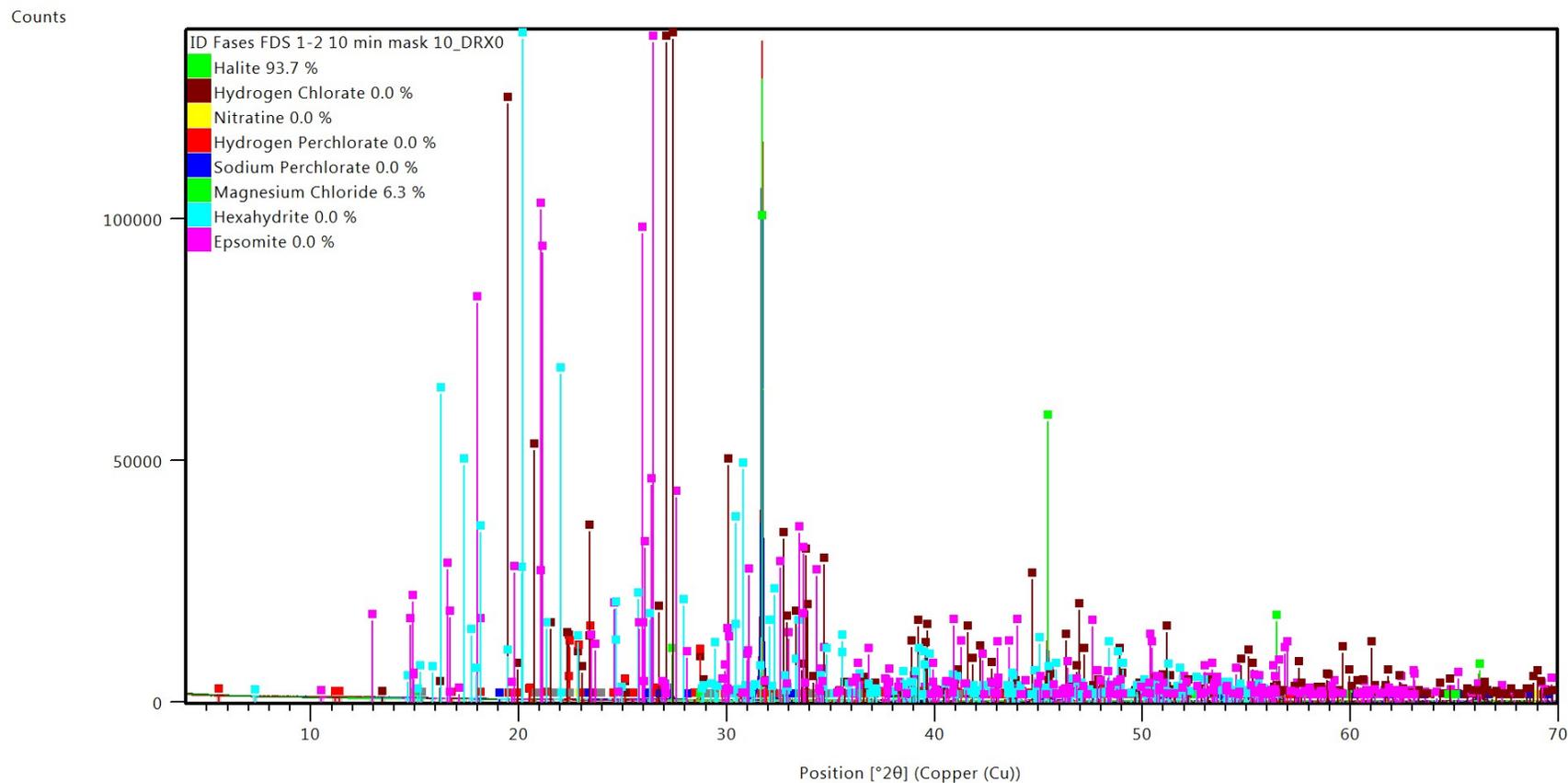
Las bases de datos del equipo arrojaron como único contaminante al cloruro de magnesio. Se verificó que no existiera ácido perclórico mediante la búsqueda en dos fichas, una que recibe el nombre de "Hydrogen chlorate" y otra que recibe el

nombre de "Hydrogen perchlorate" ambas fichas corresponden a la fórmula química del ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ). Esta especie fue buscada debido a que el primer análisis semicuantitativo parecía indicar que la irradiación podía formarlo. En segundo lugar, se descartó también la presencia de nitrato ( $\text{NaNO}_3$ ). Esta especie también fue buscada debido a que el primer análisis semicuantitativo había indicado la presencia de esta especie. En tercer lugar, se descartó la presencia de perclorato de Sodio ( $\text{NaClO}_4$ ) por ser un posible producto de la irradiación. Finalmente, se descartó también la presencia de otros sulfatos de magnesio como son la hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y la epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Ambas especies son sulfatos de magnesio y fueron buscados debido a que estos parecían ser contaminantes importantes en la muestra natural.

Como se puede constatar en las figuras 30 y 31, el único contaminante presente en la muestra sin irradiar de halita es cloruro de magnesio y por lo tanto queda descartado que cualesquiera de los posibles productos de la irradiación se encuentren presentes en una muestra sin irradiar.



**Figura 30.** Comparación entre los difractogramas de la ventana de cloruro de sodio (rojo) respecto a una muestra de cloruro de sodio de laboratorio (azul). Es posible observar que la señal de la ventana de cloruro de sodio presenta una señal en el orden de los 8 millones de cuentas mientras que el reactivo de laboratorio en polvo se encuentra en el orden de las 100 mil cuentas. Por otra parte, se aprecia que el difractograma de la ventana se encuentra desplazado casi una unidad del parámetro  $2\theta$  debido a que la ventana no cubría por completo el portamuestras.



**Figura 31.** Difractograma de muestra de cloruro de sodio. Las bases de datos del equipo detectaron como contaminante mayoritario al cloruro de magnesio. Adicionalmente se buscaron posibles productos de la irradiación para tener certeza de que no se encontraran presentes. Estos fueron ácido perclórico buscado en dos fichas, una que recibe el nombre de “Hydrogen chlorate” y otra que recibe el nombre de “Hydrogen perchlorate” ambas fichas corresponden a la fórmula química del ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ), “Nitratine” (Nitratina, nitrato de sodio,  $\text{NaNO}_3$ ), “Sodium Perchlorate” (Perclorato de Sodio,  $\text{NaClO}_4$ ), “Hexahydrate” (Hexahidrita, sulfato de magnesio hexahidratado,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y “Epsomite” (Epsomita, sulfato de magnesio heptahidratado,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

#### 4.4. Análisis de los posibles productos de la irradiación

Posteriormente se procedió a analizar a los posibles productos de la irradiación para poder comparar sus difractogramas con los de los picos que aparecían en las muestras irradiadas. El primer compuesto analizado fue perclorato de sodio marca Sigma-Aldrich, grado ACS, pureza  $\geq 99.8\%$ . El difractograma puede observarse en la figura 32.

El análisis de este compuesto coincidió perfectamente con la ficha ICSD 01-083-2249 indicando una correspondencia del 100% con una ficha que recibía el nombre de clorato de sodio. Sin embargo, es necesario abrir la ficha para corroborar que, a pesar de recibir ese nombre, la ficha corresponde a la fórmula química del perclorato de sodio ( $\text{NaClO}_4$ ). Realizar esta medición fue relevante para el experimento ya que de esta manera se pudo constatar que el nombre dado a los compuestos en la base de datos es diferente de la nomenclatura química correcta.

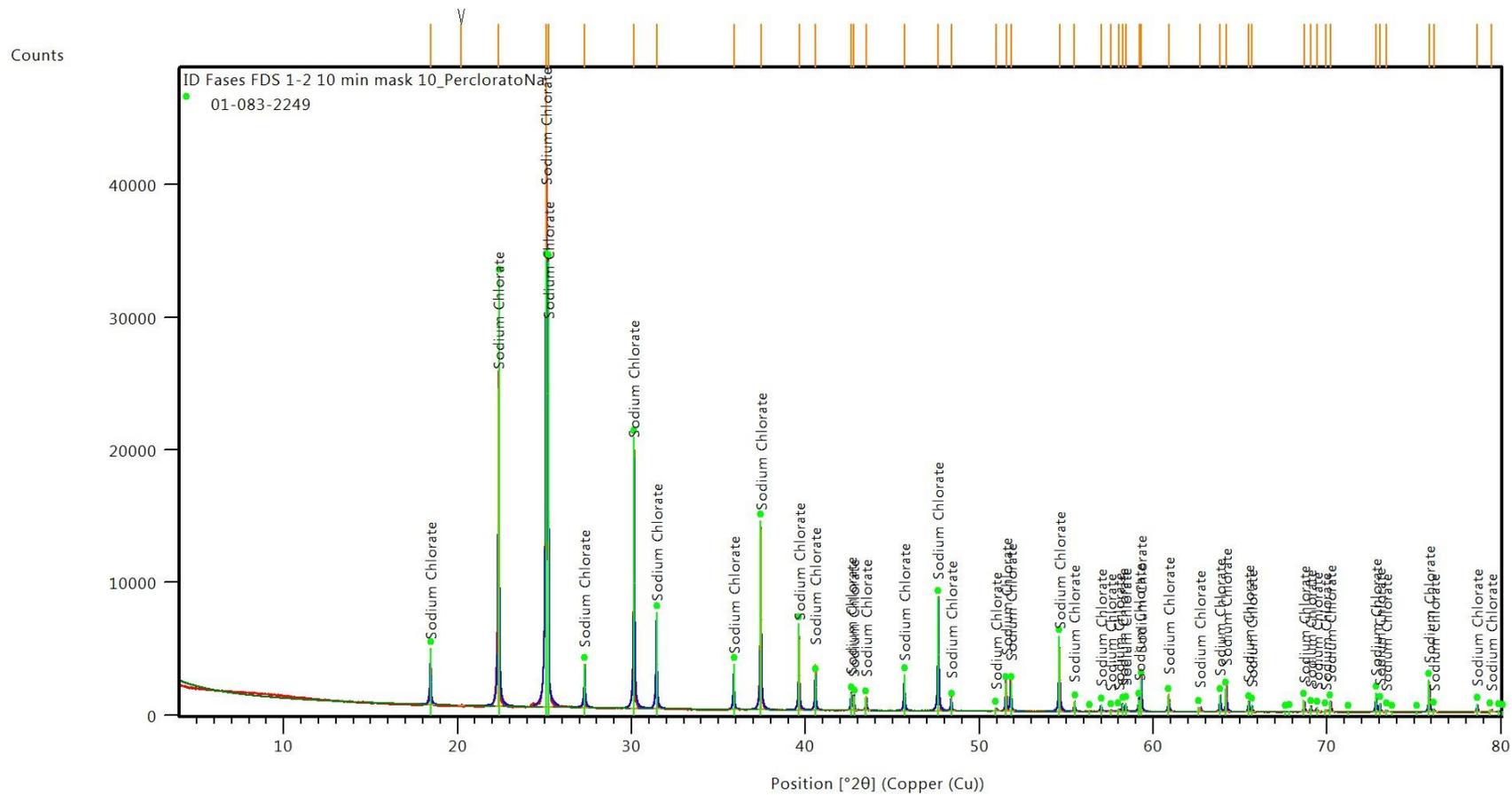
El segundo compuesto analizado fue nitrato de sodio marca Merck grado analítico, pureza  $\geq 99\%$ . El difractograma puede observarse en la figura 33.

El análisis de este compuesto coincidió perfectamente con la ficha ICDD 98-004-3483 que corresponde al 100% con nitratina ( $\text{NaNO}_3$ ).

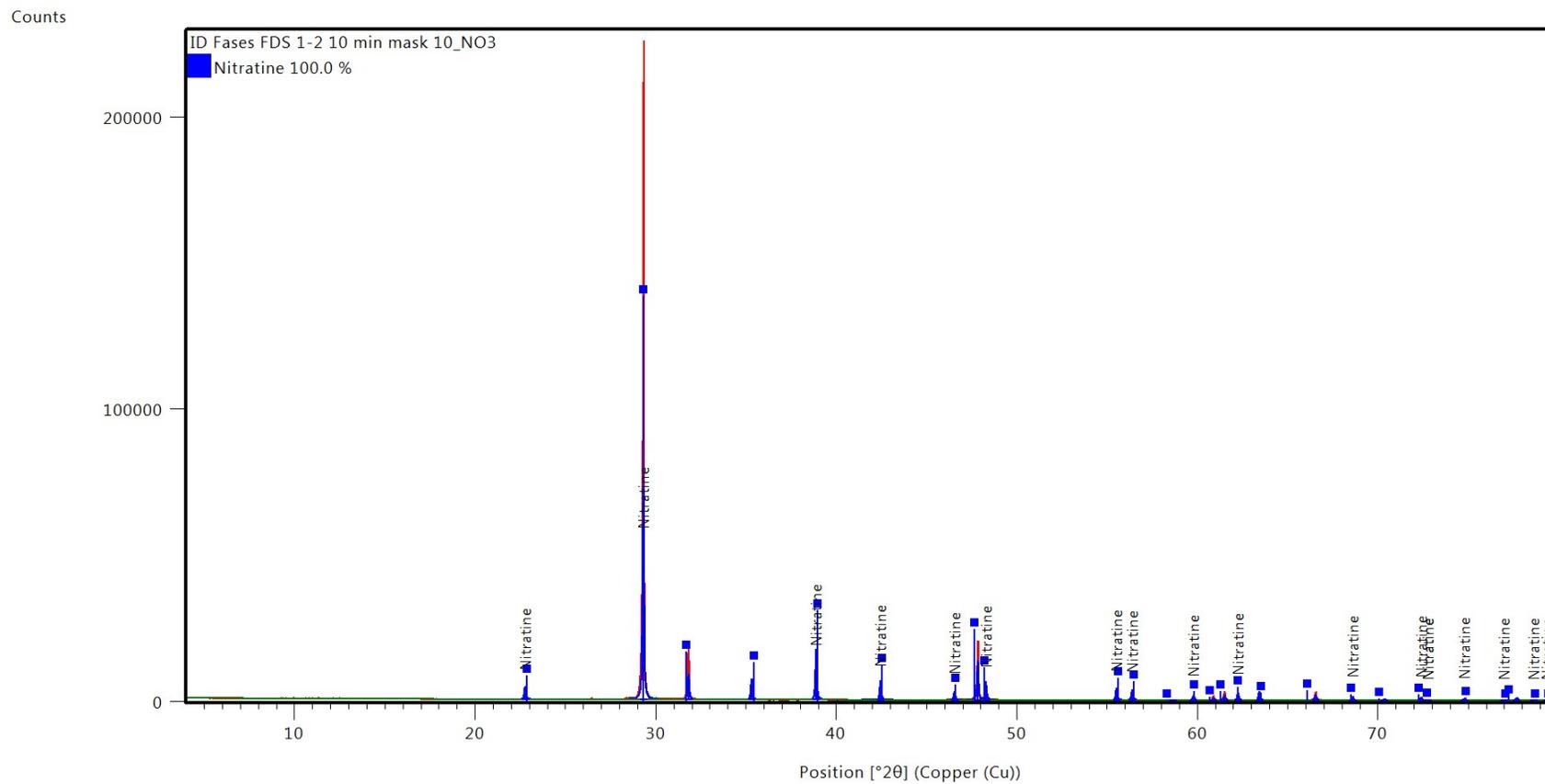
Por último, se analizó nitrito de sodio marca J.T. Baker grado analítico, pureza  $\geq 98.6\%$ . El difractograma puede observarse en la figura 34.

El análisis de este compuesto indicaba que solamente el 89% del reactivo analizado era nitrito de sodio mientras que el 11% restante parecía ser gorceita ( $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

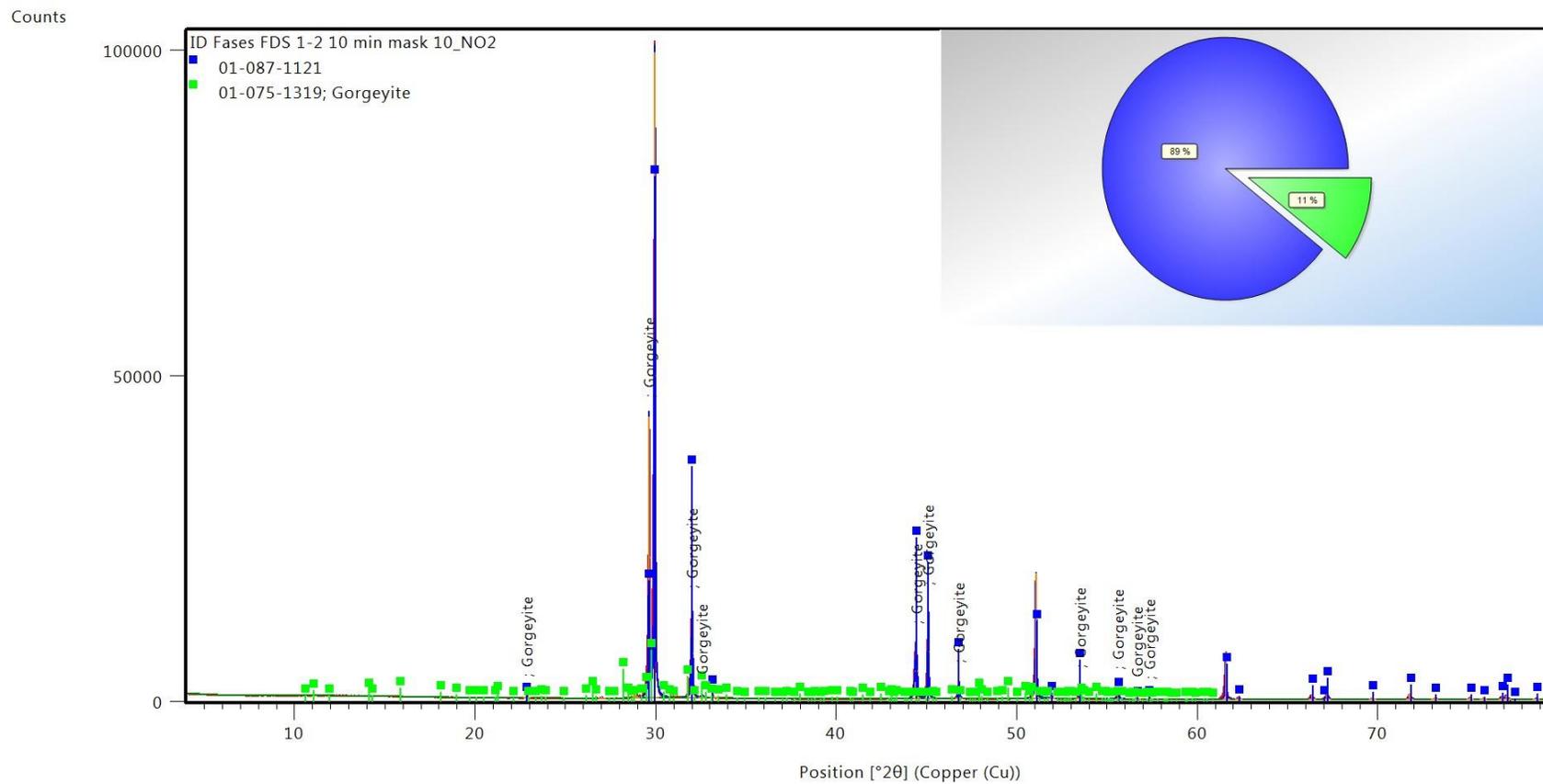
El objetivo de realizar el análisis de las sustancias puras era tener la certeza de que las fichas con las cuales se iban a comparar los productos finales eran correctas. Por lo cual el fracaso obtenido con el nitrito de sodio acotó el análisis a la búsqueda de perclorato y nitrato de sodio. Descartar las demás especies no representa ningún problema ya que en ninguno de los experimentos anteriores parecían haberse formado otros oxoaniones de nitrógeno y cloro además de que la base de datos del equipo posee las fichas de este tipo de compuestos. Sin embargo, no debe descartarse un posterior estudio con las demás especies oxidadas de nitrógeno y cloro (nitrito de sodio, clorato de sodio y clorito de sodio) para poder descartar su formación con un 100% de confianza.



**Figura 32.** Difractograma de perclorato de sodio puro. Como se puede apreciar el compuesto detectado coincide con la ficha 01-083-2249, la cual recibe el nombre de “Sodium Chlorate” sin embargo la fórmula química de esta ficha corresponde a perclorato de sodio ( $\text{NaClO}_4$ ).



**Figura 33.** Difractograma de nitrato de sodio puro. Como se puede apreciar el compuesto detectado coincide perfectamente.



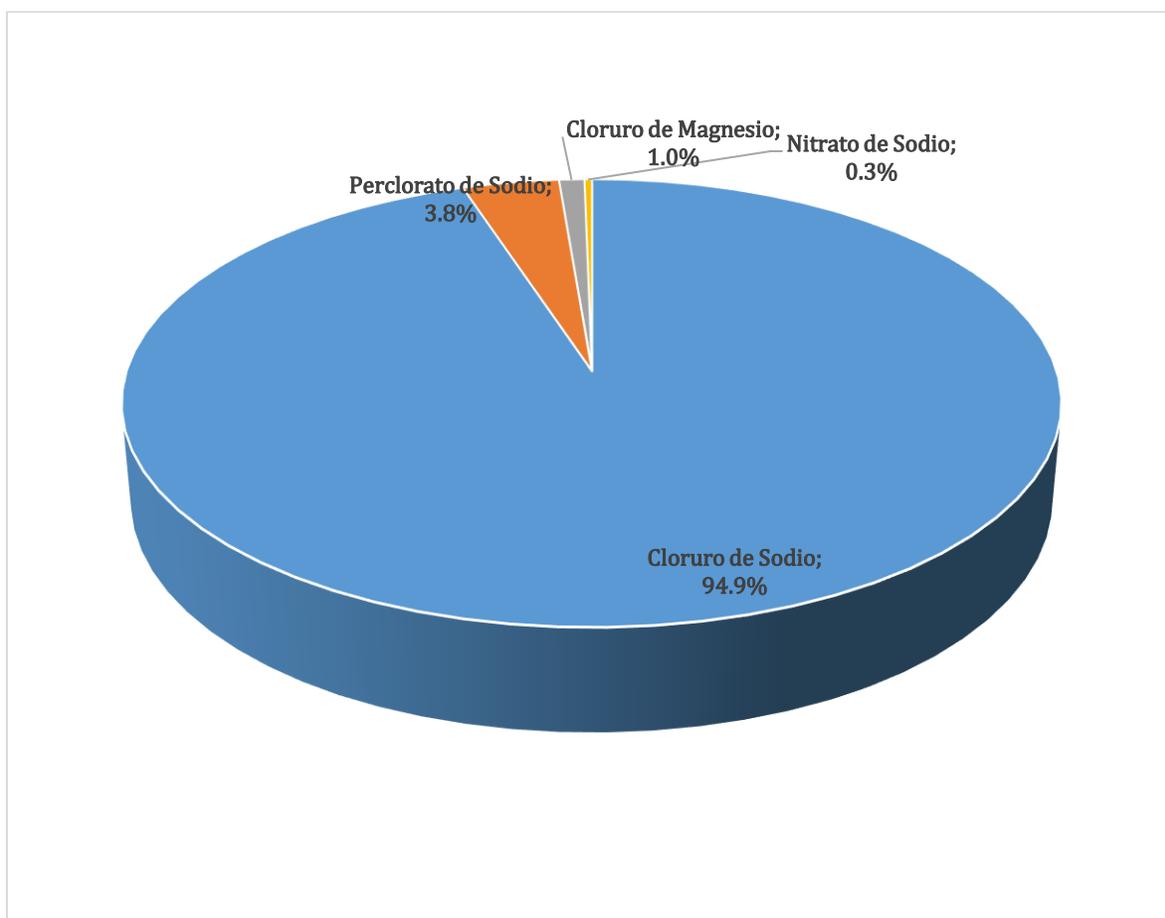
**Figura 34.** Difractograma de nitrito de sodio. Como se puede apreciar el compuesto detectado tiene un gran porcentaje (11%) de “Gorgeyite” (Gorgeyita,  $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$ ) lo cual parece indicar que está contaminado.

#### **4.5. Productos de la simulación de impactos sobre un cristal de cloruro de sodio dentro de la atmósfera de Marte actual**

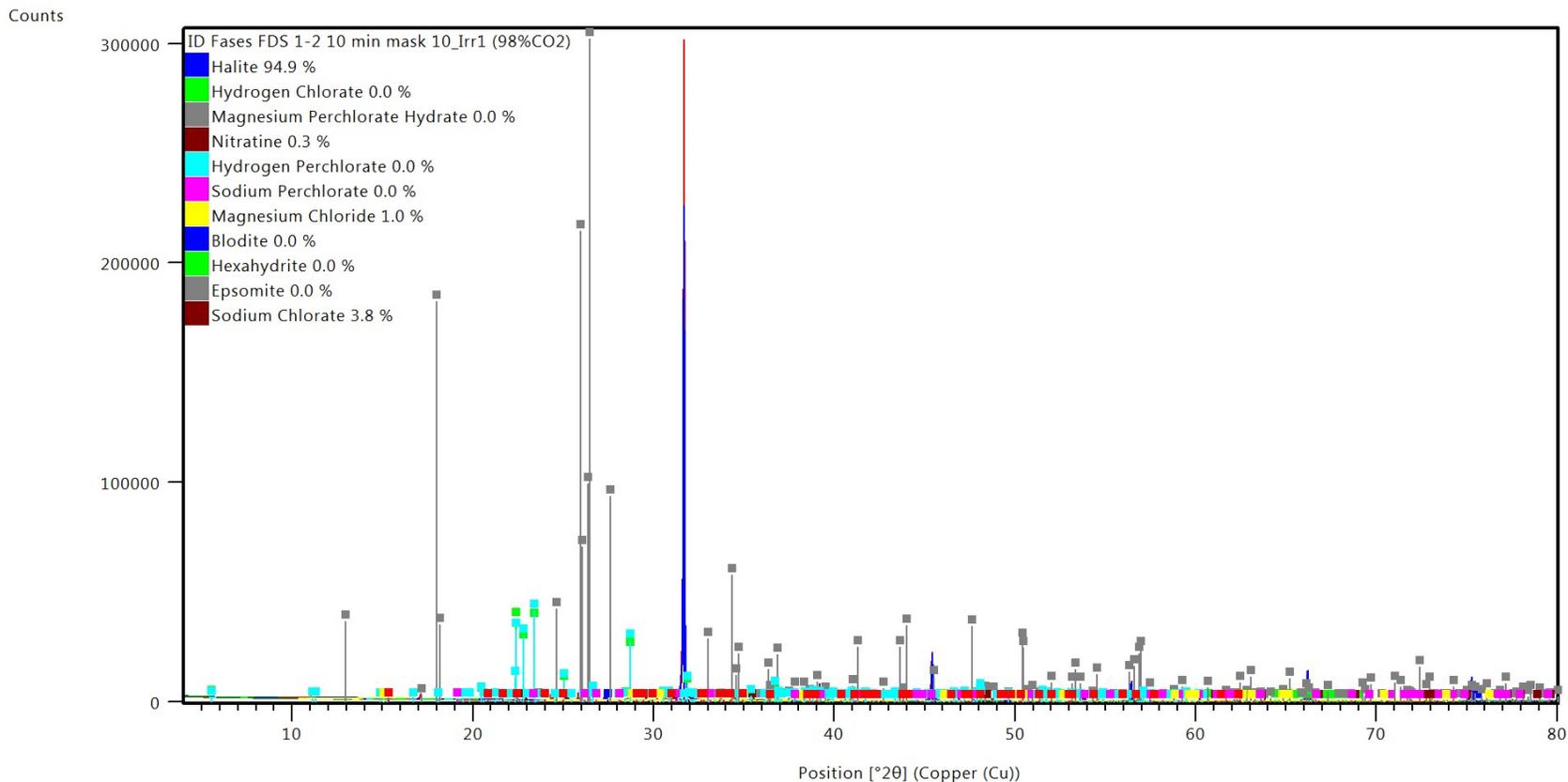
Una vez realizados los análisis anteriores, se procedió a analizar los productos de la irradiación. En este caso se muestran los resultados de la irradiación de una ventana de cloruro de sodio dentro de la atmósfera actual de Marte (98% CO<sub>2</sub>, 2% N<sub>2</sub>, 2% Ar) la ventana fue irradiada por cuatro horas reemplazando la atmósfera cada hora para evitar su desgaste. En las figuras 35 y 36, es posible apreciar que el componente principal tras la irradiación es halita (NaCl) en un 94.9%, esto indica que solamente una fracción del cloruro de sodio reacciona. El segundo componente en abundancia recibe el nombre de clorato de sodio en la base de datos y se encuentra presente en un 3.8 %, es importante recordar que este es solamente el nombre de la ficha ya que la fórmula química corresponde a perclorato de sodio (NaClO<sub>4</sub>). El tercer componente mayoritario fue cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>) en un 1.0%. Como se mencionó anteriormente, éste es un contaminante inherente del cloruro de sodio. Por último, se detectó como último componente en el polvo, la formación de nitrato (NaNO<sub>3</sub>) en un 0.3%.

Además, se empleó la base de datos del equipo para buscar otras posibles especies presentes en la muestra. En primer lugar, se descartó la presencia de ácido perclórico buscado en dos fichas, una que recibe el nombre de “Hydrogen chlorate” y otro que recibe el nombre de “Hydrogen perchlorate” ambas fichas corresponden a la fórmula química del ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>). Esta especie fue buscada en los productos de la irradiación debido a que el primer análisis

semicuantitativo parecía indicar que la irradiación podía formarlos, sin embargo, este análisis descartó su presencia. También se descartó la presencia de sulfatos en la muestra en forma de hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y bloedita ( $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), los cuales parecían ser contaminantes importantes en la muestra natural. Por último, se descartó la presencia de perclorato de magnesio, especie que podría formarse debido a que la muestra presentaba cloruro de magnesio como contaminante. Esto llevó a la conclusión de que la muestra está compuesta (ver figura 36) por 94.9 % de  $\text{NaCl}$ , 3.8 % de  $\text{NaClO}_4$ , 1.0 % de  $\text{MgCl}_2$  y 0.3 % de  $\text{NaNO}_3$ .



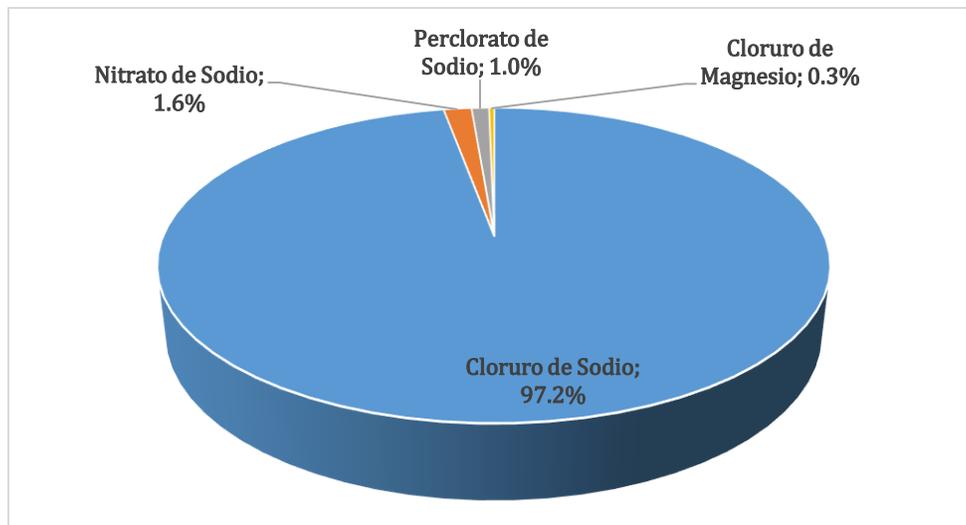
**Figura 35.** Composición de los productos de la irradiación de un cristal de cloruro de sodio en una atmósfera de Marte actual.



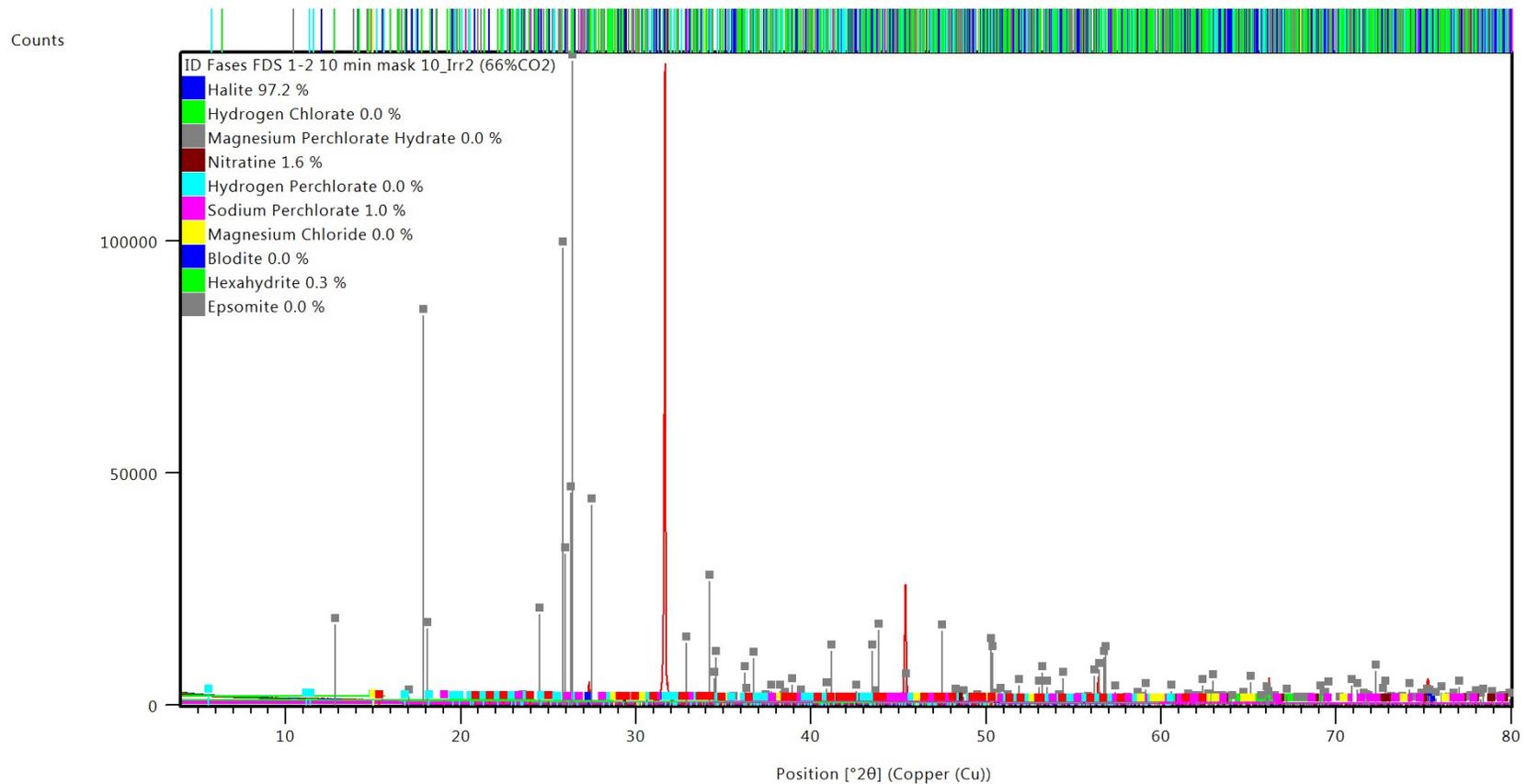
**Figura 36.** Difractograma de los productos de la irradiación de un cristal de cloruro de sodio en una atmósfera de Marte actual. Se puede apreciar que la composición de la muestra fue 94.9% NaCl, 3.8% NaClO<sub>4</sub>, 1.0% MgCl<sub>2</sub> y 0.3% NaNO<sub>3</sub>. Adicionalmente se buscaron posibles productos de la irradiación para tener certeza de que no se encontraran presentes. Estos fueron ácido perclórico buscado en dos fichas, una que recibe el nombre de “Hydrogen chlorate” y otra que recibe el nombre de “Hydrogen perchlorate” También se buscó la presencia de sulfatos en la muestra como contaminantes en forma de “Hexahydrate” (Hexahidrita, sulfato de magnesio hexahidratado, MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O), “Epsomite” (Epsomita, sulfato de magnesio heptahidratado, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) y “Blodite” (Bloedita, Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O). Dada la presencia de MgCl<sub>2</sub> también se buscó “Magnesium Perchlorate Hydrate” (perclorato de magnesio hidratado) ya que también podría haberse formado.

#### **4.6. Productos de la simulación de impactos sobre un cristal de cloruro de sodio dentro de la atmósfera de Marte durante el periodo Noachiano**

Por último, se analizaron los productos de la irradiación de una ventana de cloruro de sodio dentro de la posible atmósfera de Marte durante el periodo Noachiano (66.7% CO<sub>2</sub> y 33.3%N<sub>2</sub>). La ventana fue irradiada por cuatro horas reemplazando la atmósfera cada hora para evitar su desgaste. En las figuras 37 y 38, es posible apreciar que el componente principal tras la irradiación es halita (NaCl) en un 97.2%, lo cual implica que solamente una fracción del cloruro de sodio reaccionó. El segundo componente mayoritario fue nitratina (NaNO<sub>3</sub>) en un 1.6%. El tercer componente en abundancia fue perclorato de sodio (NaClO<sub>4</sub>) en un 1.0%. De nuevo se descartó la presencia de ácido perclórico mediante la búsqueda en dos fichas, una que recibe el nombre de “Hydrogen chlorate” y otro que recibe el nombre de “Hydrogen perchlorate”. La búsqueda de sulfatos en la muestra permitió detectar un cuarto componente en la muestra, hexahidrita (MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) en un 0.3%, el cual probablemente era un contaminante inherente del cloruro de sodio. Cabe destacar que esta muestra no contenía cloruro de magnesio, compuesto presente en las determinaciones anteriores. El no encontrarla en esta determinación despierta la cuestión de que tan homogénea es la fabricación de las ventanas de cloruro de sodio. Esto llevó a la conclusión de que la muestra está compuesta (ver figura 37) por 97.2% NaCl, 1.6% NaNO<sub>3</sub>, 1.0% NaClO<sub>4</sub> y 0.3% MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O.



**Figura 37.** Composición de los productos de la irradiación de un cristal de cloruro de sodio en una atmósfera de Marte durante el periodo Noachiano.

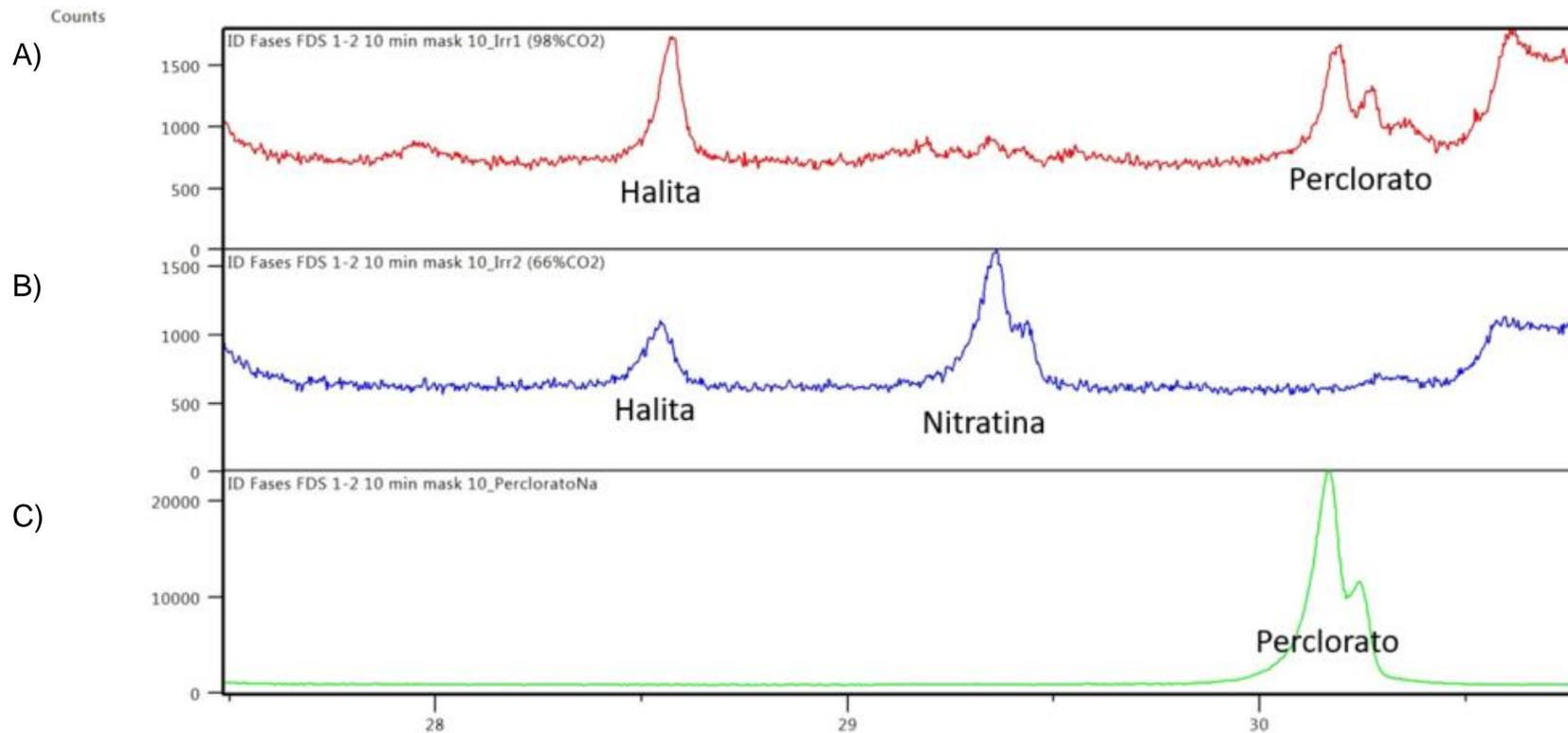


**Figura 38.** Difractograma de los productos de la irradiación de un cristal de cloruro de sodio en una atmósfera de Marte durante el periodo Noachiano. Se puede apreciar que la composición de la muestra fue 97.2% NaCl, 1.6% NaNO<sub>3</sub>, 1.0% NaClO<sub>4</sub>, y 0.3% MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Adicionalmente se buscaron posibles productos de la irradiación para tener certeza de que no se encontrarán presentes. Estos fueron ácido perclórico buscado en dos fichas, una que recibe el nombre de “Hydrogen chlorate” y otra que recibe el nombre de “Hydrogen perchlorate” También se buscó la presencia de sulfatos en la muestra como contaminantes en forma de “Hexahydrite” (Hexahidrita, sulfato de magnesio hexahidratado, MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O), “Epsomite” (Epsomita, sulfato de magnesio heptahidratado, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) y “Blodite” (Bloedita, Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O). Dada la presencia de hexahidrita también se buscó “Magnesium Perchlorate Hydrate” (perclorato de magnesio hidratado) ya que también podría haberse formado.

#### **4.7. Comparación de los productos de la simulación de impactos.**

Si se hace una comparación entre los difractogramas de los productos de la irradiación, es imposible distinguir las señales características de cada especie debido a que la intensidad de las señales del cloruro de sodio las ocultan. En la figura 39 se puede observar un acercamiento a los difractogramas para observar señales de menor tamaño correspondientes de cada especie.

Se puede observar como las dos muestras irradiadas presentan la señal característica de la halita (cloruro de sodio) mientras que el difractograma del perclorato de sodio no la presenta. Por otra parte, se puede apreciar cómo solamente el difractograma de la muestra irradiada bajo la atmósfera de Marte primitivo presenta la señal característica de la nitratina. La muestra irradiada bajo la atmósfera actual de Marte, parece presentar señales débiles que podrían corresponder a la nitratina, sin embargo, estas aparecen a nivel de ruido. La muestra de perclorato de sodio puro definitivamente no muestra ninguna señal correspondiente a la nitratina. Por último, la muestra irradiada dentro de la atmósfera actual de Marte presenta claramente la señal del perclorato de sodio. Sin embargo, en la muestra irradiada dentro de la atmósfera de Marte primitivo se observa una señal débil que podría corresponder a perclorato de sodio, pero se encuentra a nivel de ruido.



**Figura 39.** Ampliación de los difractogramas de los productos de la irradiación comparados con el de una muestra de perclorato de sodio. A) Difractograma correspondiente a la irradiación de un cristal de cloruro de sodio en presencia de una atmósfera de Marte actual donde se observa la señal característica de la halita y del perclorato de sodio. Además, se puede notar que hay un pequeño aumento a nivel de ruido donde la nitratina presenta una señal característica. B) Difractograma correspondiente a la irradiación de un cristal de cloruro de sodio en presencia de una atmósfera de Marte durante el periodo Noachiano, donde se observan las señales características de la halita y la nitratina. Además, se puede notar que hay un pequeño aumento a nivel de ruido donde el perclorato de sodio presenta una señal característica. C) Difractograma de perclorato de sodio puro, se puede apreciar que el compuesto no presenta señales de halita o nitratina.

**Tabla 2: Resumen de los datos obtenidos mediante difracción de rayos X.**

No.	Muestra	Fases Identificadas	Fichas PDF	Cuantificación (RIR)	Observaciones
1	Ventana de NaCl irradiada 20 hr dentro de una atmósfera de Marte actual, sin reciclar	Halita: NaCl Nitratina: NaNO <sub>3</sub> Ácido Perclórico: HClO <sub>4</sub>	ICSD 98-004-1411 ICSD 98-004-3483 ICDD 01-078-2454	≥80% <20% <10%	Se considera poco probable la presencia de ácido perclórico
2	Cloruro de sodio "puro"	Halita: NaCl Cloruro de Magnesio: MgCl <sub>2</sub>	ICSD 98-004-1411 ICDD 01-089-1567	93.7% 6.3%	El cloruro de magnesio se encuentra como impureza dentro del cloruro de sodio
3	Perclorato de sodio puro	Perclorato de Sodio: NaClO <sub>4</sub>	ICDD 01-083-2249	100%	La base de datos le otorgaba el nombre de "Sodium Chlorate" sin embargo la fórmula química corresponde a perclorato de sodio
4	Nitrato de sodio puro	Nitratina: NaNO <sub>3</sub>	ICSD 98-004-3483	100%	Sin Observaciones
5	Nitrito de sodio puro	Nitrito de Sodio: NaNO <sub>2</sub> Gorgeyita: K <sub>2</sub> Ca <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	ICDD 01-087-1121 ICDD 01-075-1319	89% 11%	La muestra se encontraba muy contaminada por sulfatos
6	Productos de la simulación de impactos sobre un cristal de cloruro de sodio dentro de la atmósfera de Marte actual	Halita: NaCl Perclorato de Sodio: NaClO <sub>4</sub> Cloruro de Magnesio: MgCl <sub>2</sub> Nitratina: NaNO <sub>3</sub>	ICSD 98-004-1411 ICDD 01-083-2249 ICSD 01-089-1567 ICSD 98-004-3483	94.9% 3.8% 1.0% 0.3%	Se considera al cloruro de magnesio impureza de la muestra mientras que se detecta la formación de perclorato y nitrato de sodio
7	Productos de la simulación de impactos sobre un cristal de cloruro de sodio dentro de la atmósfera de Marte durante el periodo Noachiano	Halita: NaCl Nitratina: NaNO <sub>3</sub> Perclorato de Sodio: NaClO <sub>4</sub> Hexahidrita: MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ICSD 98-004-1411 ICSD 98-004-3483 ICDD 01-083-2249 ICSD 98-001-6546	97.2% 1.6% 1.0% 0.3%	Se considera al sulfato de magnesio impureza de la muestra mientras que se detecta la formación de perclorato y nitrato de sodio

## **5. Discusión**

En este experimento no se evaluó el efecto de la energía del láser, ya que bajo las condiciones de trabajo (ver sección 3.3) se generan tanto el plasma como la onda de choque que permiten simular un impacto.

Los resultados de la difracción de rayos X sugieren que la irradiación del láser fue capaz de aportar la energía necesaria para generar nitratos y percloratos. Los percloratos probablemente se forman a partir de los iones cloruro del cristal los cuales posiblemente son oxidados por oxígeno liberado del rompimiento de dos moléculas de  $\text{CO}_2$  para formar 2 moléculas de CO y una de  $\text{O}_2$ . Cabe destacar que la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar al cloro es muy alta ya que se requieren cuatro átomos de oxígeno por cada uno de cloro. La formación de los nitratos provendría de una ruta distinta en la cual el triple enlace del nitrógeno se rompería al generarse el plasma, lo cual permitiría que él nitrógeno se una a tres átomos de oxígeno generados a partir del rompimiento de la molécula de dióxido de carbono.

Claramente se puede apreciar que la composición de la atmósfera donde fue irradiado el cristal de cloruro de sodio tiene un efecto fundamental sobre la composición química de los productos generados. Un aumento en la concentración de nitrógeno en la atmósfera aumenta la cantidad de nitratos formados tras la irradiación. Mientras que un aumento en la concentración de dióxido de carbono aumenta la cantidad de percloratos. Cabe destacar que esto se vio favorecido en la formación de percloratos donde un aumento en la composición porcentual de la

atmósfera de 66% de dióxido de carbono a 96% aumentó la cantidad de percloratos formados de 1% a 3.8%. Mientras que un aumento en la composición porcentual de 2% de nitrógeno a 33%, aumentó la cantidad de nitratos formados de 0.3% a 1.6%.

## **6. Conclusiones**

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, es posible concluir que la fijación abiótica de nitrógeno pudo haber ocurrido durante el periodo Noachiano en Marte por medio del impacto de asteroides y/o cometas. Experimentalmente se demostró que no es necesario un medio acuoso para que se disuelva el NO gaseoso y posteriormente se disocie en agua formando nitratos, ya que basta con que el nitrógeno y el oxígeno se combinen tras ser ionizados en el plasma generado por el proceso de ablación láser para que se formen nitratos. Este mismo caso puede ser aplicado para los percloratos, ya que se demostró que las ondas de choque provenientes de impactos durante el periodo Noachiano podrían haber formado los percloratos encontrados en Marte que datan de hace miles de millones de años.

Se demostró que la composición de la atmósfera en la cual ocurren estos fenómenos es crucial para la formación de nitratos y percloratos. Un aumento en la concentración de nitrógeno en la atmósfera favorece la formación de nitratos tras la irradiación. En cambio, un aumento en la concentración de dióxido de carbono favorece la formación de percloratos. Esto implica que era mucho más favorable que se formaran nitratos durante el periodo Noachiano mientras que la formación de percloratos es más favorable en las condiciones actuales del planeta.

## **7. Perspectivas**

Si bien hay evidencia de la formación de nitratos y percloratos en los análisis realizados, es necesario realizar más réplicas del experimento para lograr realizar una mejor cuantificación de los productos formados. Para ello se propone evaluar si es posible utilizar otra fuente de cloruro de sodio de menor costo. En caso de seguir empleando las ventanas de cloruro de sodio, deberá realizarse un análisis exhaustivo de las mismas para tener la certeza de que contienen las mismas impurezas y en la misma proporción.

En este experimento se empleó la misma potencia del láser para la irradiación, ya que bajo las condiciones experimentales se forma una onda de choque que simula las condiciones de un impacto, sin embargo, se podría evaluar el efecto de la potencia del láser sobre la formación de nitratos y percloratos.

El primer experimento se efectuó irradiando una ventana de cloruro de sodio por 20 horas dentro de una atmósfera actual de Marte. El análisis semicuantitativo indicaba que aproximadamente el 20% de los productos correspondían al ión nitrato por un 10% del ión perclorato. El último experimento realizado dentro de la atmósfera de Marte consistió en la irradiación de la ventana por tan sólo 4 horas. El análisis cuantitativo indicó que 3.8% de los productos correspondían al ión perclorato por 0.3% del ión nitrato. Esto parece indicar que el tiempo de irradiación tiene un efecto sobre la formación de estos compuestos, por lo cual deben realizarse más experimentos que permitan demostrarlo.

Los resultados obtenidos indican que el aumento en la cantidad de nitrógeno en la composición de la atmósfera, favorece la formación de nitratos tras la irradiación mientras que un aumento en la cantidad de dióxido de carbono, favorece la formación de percloratos. Se deben realizar una mayor cantidad de experimentos variando la composición de la atmósfera para comprobar que esta tendencia se mantiene. Adicionalmente se podría variar la presión de la atmósfera dentro del reactor para observar su efecto en la formación de estos compuestos.

Este experimento fue una primera aproximación a la simulación de Marte primitivo, dónde solamente se introdujo la posible atmósfera existente durante el periodo Noachiano. Para mejorar la simulación de Marte primitivo, se empleará un suelo análogo a Marte enriquecido en cloro para replicar los experimentos para demostrar que la formación de los compuestos no ocurre solamente al irradiar un compuesto puro.

## **8. Bibliografía**

1. Williams, D. Mars Fact Sheet. NASA (2016). en  
<<http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/marsfact.html>> última  
modificación: 23 de diciembre de 2016
2. Morris, R., Golden, D. & Bell, J. Low-temperature reflectivity spectra of red hematite and the color of Mars. *J. Geophys. Res.* 102, 9125-9133 (1997).
3. Rieder, R. et al. The Chemical Composition of Martian Soil and Rocks Returned by the Mobile Alpha Proton X-ray Spectrometer: Preliminary Results from the X-ray Mode. *Science* 278, 1771-1774 (1997).
4. Wanke, H. & Dreibus, G. Chemical Composition and Accretion History of Terrestrial Planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 325, 545-557 (1988).
5. Wanke, H., Dreibus, G. & Wright, I. Chemistry and Accretion History of Mars [and Discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 349, 285-293 (1994).
6. Warren, P. Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 311, 93-100 (2011).
7. Walsh, K., Morbidelli, A., Raymond, S., O'Brien, D. & Mandell, A. A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature* 475, 206-209 (2011).

8. Brasser, R., Mojzsis, S., Matsumura, S. & Ida, S. The cool and distant formation of Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 468, 85-93 (2017).
9. Franz, H. et al. Initial SAM calibration gas experiments on Mars: Quadrupole mass spectrometer results and implications. *Planetary and Space Science* 138, 44-54 (2017).
10. Williams, D. Earth Fact Sheet. NASA (2016). En <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html> última modificación: 23 de diciembre de 2016
11. Martínez, G. et al. Análisis de las condiciones ambientales en el cráter Gale a partir de mediciones REMS/MSL. *Física de la Tierra* 28, (2016).
12. Klingelhofer, G. et al. Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mossbauer Spectrometer. *Science* 306, 1740-1745 (2004).
13. Williams, R. et al. Martian Fluvial Conglomerates at Gale Crater. *Science* 340, 1068-1072 (2013).
14. Mustard, J. et al. Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument. *Nature* 454, 305-309 (2008).
15. Carr, M. The fluvial history of Mars. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 370, 2193-2215 (2012).

16. McKay, C. The search for life in our Solar System and the implications for science and society. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 369, 594-606 (2011).
17. Spohn, T., Breuer, D. & Johnson, T. *Encyclopedia of the solar system*. (Elsevier, 2014).
18. McKay, C. Urey prize lecture: Planetary evolution and the origin of life. *Icarus* 91, 93-100 (1991).
19. Martin, W., Baross, J., Kelley, D. & Russell, M. Hydrothermal vents and the origin of life. *Nature Reviews Microbiology* (2008).
20. Condit, C. Distribution and relations of 4- to 10-km-diameter craters to global geologic units of Mars. *Icarus* 34, 465-478 (1978).
21. Mars 100 km or greater craters. *Malin Space Science Systems* <<http://www.msss.com/http/ps/craterlist.txt>> consultado el 13 de Mayo de 2017
22. Determining the age of surfaces on Mars, *Caplinger, Mike* <<http://www.msss.com/http/ps/age2.html>> publicado Febrero de 1994
23. Tanaka, K. The stratigraphy of Mars. *J. Geophys. Res.* 91, E139 (1986).
24. Bibring, J. et al. Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science* 312, 400-404 (2006).

25. Gordon, P. & Sephton, M. Rapid habitability assessment of Mars samples by pyrolysis-FTIR. *Planetary and Space Science* 121, 60-75 (2016).
26. Batson, R., Bridges, P. & Inge, J. *Atlas of Mars: The 1:5'000,000 Map Series*. (Scientific and Technical Information Branch, National Aeronautics and Space Administration, 1979).
27. Kieffer, H, et al. *Mars*. (University of Arizona Press, 1992).
28. Tanaka, K.L. et al. Geologic Map of Mars, Pamphlet to Accompany Scientific Investigations Map 3292. *United States Geological Survey* (2014).
29. Noachis, MC-27. Lambert Conformal Conic Projection, *United States Geological Survey*. en:  
  
<[https://planetarynames.wr.usgs.gov/images/mc27\\_mola.pdf](https://planetarynames.wr.usgs.gov/images/mc27_mola.pdf)> consultado el 15 de Mayo de 2017
30. Frey, H. Impact constraints on, and a chronology for, major events in early Mars history. *Journal of Geophysical Research* 111, (2006).
31. United States Geological Survey Topographic Map of Mars M 25M RKN. *United States Geological Survey* (2003).
32. Nimmo, F. & Tanaka, K. Early Crustal Evolution Of Mars. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 33, 133-161 (2005).
33. Craddock, R. & Howard, A. The case for rainfall on a warm, wet early Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets* 107, 21-1-21-36 (2002).

34. Craddock, R. & Maxwell, T. Geomorphic evolution of the Martian highlands through ancient fluvial processes. *Journal of Geophysical Research: Planets* 98, 3453-3468 (1993).
35. Harrison, K. Groundwater-controlled valley networks and the decline of surface runoff on early Mars. *Journal of Geophysical Research* 110, (2005).
36. McGill, G. & Squyres, S. Origin of the Martian crustal dichotomy: Evaluating hypotheses. *Icarus* 93, 386-393 (1991).
37. Baker, V. et al. Ancient oceans, ice sheets and the hydrological cycle on Mars. *Nature* 352, 589-594 (1991).
38. Fairén, A. et al. Episodic flood inundations of the northern plains of Mars. *Icarus* 165, 53-67 (2003).
39. Di Achille, G. & Hynes, B. Ancient ocean on Mars supported by global distribution of deltas and valleys. *Nature Geoscience* 3, 459-463 (2010).
40. Malin, M. & Edgett, K. Oceans or seas in the martian northern lowlands: High resolution imaging tests of proposed coastlines. *Geophys. Res. Lett.* 26, 3049–3052 (1999).
41. Ghatan, G. J. & Zimbelman, J. R. Paucity of candidate coastal constructional landforms along proposed shorelines on Mars: Implications for a northern lowlands-filling ocean. *Icarus* 185, 171–196 (2006).

42. Phillips, R. et al. Ancient Geodynamics and Global-Scale Hydrology on Mars. *Science* 291, 2587-2591 (2001).
43. Carr, M. & Head, J. Geologic history of Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 294, 185-203 (2010).
44. Melosh, H. & Vickery, A. Impact erosion of the primordial atmosphere of Mars. *Nature* 338, 487-489 (1989).
45. Segura, T. Environmental Effects of Large Impacts on Mars. *Science* 298, 1977-1980 (2002).
46. Abramov, O. & Kring, D. Impact-induced hydrothermal activity on early Mars. *Journal of Geophysical Research* 110, (2005).
47. Sagan, C. & Mullen, G. Earth and Mars: Evolution of Atmospheres and Surface Temperatures. *Science* 177, 52-56 (1972).
48. Haberle, R. M. Early Mars Climate Modeling and The Faint Young Sun Paradox. 46th Lunar & Planetary Science Conference (2015)
49. Mahaffy, P. et al. Abundance and Isotopic Composition of Gases in the Martian Atmosphere from the Curiosity Rover. *Science* 341, 263-266 (2013).
50. Manga, M., Patel, A., Dufek, J. & Kite, E. Wet surface and dense atmosphere on early Mars suggested by the bomb sag at Home Plate, Mars. *Geophys. Res. Lett.* 39, (2012).

51. Forget, F. & Pierrehumbert, R. Warming Early Mars with Carbon Dioxide Clouds That Scatter Infrared Radiation. *Science* 278, 1273-1276 (1997).
52. Colaprete, A. & Toon, O. Carbon dioxide clouds in an early dense Martian atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 108, (2003).
53. Kasting, J. CO<sub>2</sub> condensation and the climate of early Mars. *Icarus* 94, 1-13 (1991).
54. Wordsworth, R. et al. Global modelling of the early martian climate under a denser CO<sub>2</sub> atmosphere: Water cycle and ice evolution. *Icarus* 222, 1-19 (2013).
55. Postawko, S. & Kuhn, W. Effect of the greenhouse gases (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>) on Martian paleoclimate. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 91, 431-438
56. Johnson, S., Mischna, M., Grove, T. & Zuber, M. Sulfur-induced greenhouse warming on early Mars. *Journal of Geophysical Research* 113, (2008).
57. Tian, F. et al. Photochemical and climate consequences of sulfur outgassing on early Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 295, 412-418 (2010).
58. McKay, C. & Stoker, C. The early environment and its evolution on Mars: Implication for life. *Reviews of Geophysics* 27, 189 (1989).
59. Goldblatt, C. et al. Nitrogen-enhanced greenhouse warming on early Earth. *Nature Geoscience* 2, 891-896 (2009).

60. von Paris, P., Grenfell, J., Rauer, H. & Stock, J. N<sub>2</sub>-associated surface warming on early Mars. *Planetary and Space Science* 82-83, 149-154 (2013).
61. Jaffee D. A. The global nitrogen cycle. en *Global Biogeochemical Cycles*. Academic Press, London (1992).
62. Raymond, J., Siefert, J., Staples, C. & Blankenship, R. The Natural History of Nitrogen Fixation. *Molecular Biology and Evolution* 21, 541-554 (2004).
63. Navarro-González, R., McKay, C. & Mvondo, D. A possible nitrogen crisis for Archaean life due to reduced nitrogen fixation by lightning. *Nature* 412, 61-64 (2001).
64. Mancinelli, R. The search for nitrogen compounds on the surface of Mars. *Advances in Space Research* 18, 241-248 (1996).
65. Archer, P. et al. Abundances and implications of volatile-bearing species from evolved gas analysis of the Rocknest aeolian deposit, Gale Crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets* 119, 237-254 (2014).
66. Stern, J. et al. Evidence for indigenous nitrogen in sedimentary and aeolian deposits from the Curiosity rover investigations at Gale crater, Mars. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, 4245-4250 (2015).
67. Stern, J. et al. The nitrate/(per)chlorate relationship on Mars. *Geophysical Research Letters* 44, 2643-2651 (2017).

68. Filiberto, J. & Treiman, A. Martian magmas contained abundant chlorine, but little water. *Geology* 37, 1087-1090 (2009).
69. Kounaves, S., Carrier, B., O'Neil, G., Stroble, S. & Claire, M. Evidence of martian perchlorate, chlorate, and nitrate in Mars meteorite EETA79001: Implications for oxidants and organics. *Icarus* 229, 206-213 (2014).
70. Hecht, M. et al. Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site. *Science* 325, 64-67 (2009).
71. Navarro-González, R., Vargas, E., de la Rosa, J., Raga, A. & McKay, C. Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at midlatitudes on Mars. *J. Geophys. Res.* 115, (2010).
72. Leshin, L. et al. Volatile, Isotope, and Organic Analysis of Martian Fines with the Mars Curiosity Rover. *Science* 341, 1238937-1238937 (2013).
73. Ming, D. et al. Volatile and Organic Compositions of Sedimentary Rocks in Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science* 343, 1245267-1245267 (2013).
74. Ojha, L. et al. Spectral evidence for hydrated salts in recurring slope lineae on Mars. *Nature Geoscience* 8, 829-832 (2015).
75. Archer, P. et al. Oxychlorine Species On Mars: The Gale Crater Story. 46th Lunar and Planetary Science Conference, 2971 (2015).
76. Catling, D. et al. Atmospheric origins of perchlorate on Mars and in the Atacama. *J. Geophys. Res.* 115, (2010).

77. Carrier, B. & Kounaves, S. The origins of perchlorate in the Martian soil. *Geophys. Res. Lett.* 42, 3739-3745 (2015).
78. Birkholz, M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. (John Wiley & Sons, 2010).
79. Klein, C. *Manual of mineral science*. (Wiley, 2002).
80. Encyclopaedia Britannica, Bragg law  
<<https://www.britannica.com/science/Bragg-law>> última modificación 30 de diciembre de 2016
81. Zaidi, R. S. & Sitepu H. Characterization of Corrosion Products in Oil and Gas Facilities using X-ray Powder Diffraction Method, *NACE International Conference* (2011)
82. Döbelin, N. Lesson 2 Diffractometers & Phase Identification. *RMS Foundation, Uppsala, Sweden* (2013)
83. Speakman, S. A. Basics of X-Ray Powder Diffraction, *Massachusetts Institute of Technology* <<http://prism.mit.edu/xray/oldsite/Basics%20of%20X-Ray%20Powder%20Diffraction.pdf>> consultado el 24 de Mayo de 2017
84. Rojas, J.A. Efecto de la radiación ionizante en la descomposición de carbonatos y materia orgánica en suelos análogos a Marte. Tesis para obtener el título de Maestro en Ciencias de la Tierra, U.N.A.M. (2013).

85. Boustie, M. Laser Shock Waves: Fundamentals and Applications. 1st International Symposium on Laser Ultrasonics: Science, Technology and Applications (2008).